Beiträge zur Gerbstofffrage.

Gerbstoffe von schwarzem Tee, Sumach, Malettorinde und Quebracho colorado, mit besonderer Berücksichtigung des letzeren. Quebrachorot.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Bernhard Gschwendner
aus Wilburgstetten.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1905.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1906.

In Treue und Liebe
meiner lieben Braut gewidmet.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Über den Gerbstoffbegriff 11
Der Gerbstoff in der Botanik 14
Biologisch 14
Pflanzenchemisch 20
Der Gerbstoff in der Chemie 25
Fremde Versuche 26
Eigene Versuche:
Einleitung: Quebracho colorado usw. 34
Reindarstellung des Gerbstoffes von Quebracho colorado und Analyse 39
Reaktionen desselben 42
Acetylierung desselben 43
Essigsäurebestimmung in der Acetylverbindung 45
Regeneration des Gerbstoffs aus der Acetylverbindung . 46
Benzoylierung des Quebrachogerbstoffs 47
Bromierung des Quebrachogerbstoffs 48
Methoxylbestimmung im Quebrachogerbstoffe 50
Formaldehpyrodukt des Quebrachogerbstoffs 51
Reduktion des Quebrachogerbstoffs 53
Hydrolyse des Quebrachogerbstoffs 54
Oxydation des Quebrachogerbstoffs 55
Trockendestillation des Quebrachogerbstoffs 56
Ergebnisse der Untersuchung des Quebrachogerbstoffs . 57
Herstellung und Analyse von Quebrachorot 58
Gerbstoff von Malettorinde, Reindarstellung und Analyse . . . 60
Gerbstoff von schwarzem Tee, Reindarstellung und Analyse . . 62
Gerbstoff von Sumach, Reindarstellung und Analyse 64
Methoxylgruppe des Sumachgerbstoffs 66
Verschiedene Methylierungsversuche 66
Schlusswort 67
Formeln und Elementaranalysen verschiedener Gerbstoffe und ihrer Derivate 70
Gerbstoffgehalt in argentinischen Pflanzen (nach Napp) . . . 72
Tabelle der Reaktionen von verschiedenen Gerbstoffen . . . 73

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0128

Literaturverzeichnis.

1. **G. Kraus,** Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffs. Leipzig 1889. Vorwort.
2. **G. Kraus,** Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffs. Leipzig 1889. III.
3. **E. Reinitzer,** Bemerkungen zur Physiologie des Gerbstoffs. Ber. d. deutsch. bot. Ges. Berlin 1889. S. 187.
4. **Beilstein,** Handbuch der org. Chemie. 1. Aufl. S. 1882.
5. **Bernthsen,** Lehrb. d. org. Chemie. Braunschweig 1902.
6. **Strasburger, Noll** usw., Lehrb. d. Botanik f. Hochschulen. Jena 1905 S. 184.
7. **Reinitzer,** Bem. z. Phys. d. Gerbst. S. 189.
8. **Strasburger,** Lehrb. d. Bot. f. Hochsch. S. 62.
9. **Strasburger,** Lehrb. d. Bot. f. Hochsch. S. 64.
10. **Strasburger,** Lehrb. d. Bot. f. Hochsch. S. 117.
11. **Strasburger,** Lehrb. d. Bot. f. Hochsch. S. 99.
12. **Strasburger,** Lehrb. d. Bot. f. Hochsch. S. 113.
13. **Strasburger,** Lehrb. d. Bot. f. Hochsch. S. 127.
14. **Strasburger,** Lehrb. d. Bot. f. Hochsch. S. 68.
15. **Kraus,** Grundl. zu einer Phys. d. Gerbst. S. 1 f.
16. **Kraus,** Grundl. zu einer Phys. d. Gerbst. S. 14 f.
17. **Kraus,** Grundl. zu einer Phys. d. Gerbst. S. 31.
18. Marburger Bot. Hefte II. 1887 S. 232.
19. **Kraus,** Phys. d. Gerbst. 31.
20. Ber. über d. Verh. d. Komm. z. Feststell. einer einheitl. Methode d. Gerbst. Best. Nov. 1883. Kassel 1885.
21. Chem. Centr.-Bl. 1905.
22. **Th. Hartig,** Entwickl.-Gesch. des Pflanzenkeims 1858.
23. Bot. Ztg. 1862 S. 121 ff.
24. **Kraus,** Phys. d. Gerbst. S. 19.
25. Bot. Ztg. 1862 S. 246.
26. Der Gerbst. Begriff u. seine Beziehungen z. Pfl.-Chem. Lotos 1890.
27. **Kraus,** Phys. d. Gerbst. S. 47.

28. **Reuchlin,** Über Matégerbst. Dissert. Würzburg 1904.
29. **Griebel,** Über den Kaffeegerbst. Dissert. München 1903.
30. **Schütt,** Zur chem. Charakteristik der Bestandt. d. Chinarinde. Dissert. Hannover 1900.
31. **Kraus,** Phys. d. Gerbst. S. 46.
32. Bot. Ztg. 1862 S. 372.
33. **Thiels** landw. Jahrb. Bd. 17 1888 S. 467.
34. Bot. Ztg. 1888 S. 137.
35. **Kraus,** Phys. d. Gerbst. S. 46 u. 47.
36. **Berzelius** Berichte übers. v. Wöhler. 7. Jahrg. Tübingen 1828. S. 248.
37. **Berzelius,** Lehrb. 3. Aufl. 6. S. 213.
38. **Wetherill,** J. pr. Chem. 42 S. 247.
39. **Mulder,** Rep. Pharm. 1 S. 311.
40. **Strecker,** Ann. Chem. Pharm. 90 S. 328.
41. **Rochleder** u. **Kawalier,** J. pr. Chem. 74 S. 28, 399.
42. Ann. Ch. Pharm. 143 S. 293.
43. **Schiff,** Ann. Ch. Pharm. 170 S. 143.
44. **Schiff,** Ann. Chem. 170 S. 43.
45. Wien. Akad. Ber. 81 S. 495 u. Chem. Centr.-Bl. 1880 S. 204.
46. Zeitschr. f. anal. Chem. 1881 S. 208.
47. Berl. Ber. 1881 S. 1598.
48. Zeitschr. f. anal. Chem. 1881 S. 208.
49. Berl. Ber. 1884 S. 1820.
50. Jahrb. Pharm. 14 S. 166.
51. Zeitschr. f. anal. Chem. 14 S. 44.
52. **Böttinger,** Berl. Ber. 1884 S. 1125.
53. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 23 S. 93.
54. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 59 S. 300.
55. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 60 S. 286.
56. **Schweigers** Journ. f. pr. Chem. u. Phys. Bd. 61 S. 481.
57. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 63 S. 193.
58. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 66 S. 36.
59. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 71 S. 10.
60. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 142 S. 219.
61. Berl. Ber. 1878 S. 646.
62. Diss. üb. d. Kaffeegerbstoff. München 1903.
63. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 59 S. 300, Bd. 63 S. 193, Bd. 66 S. 39.
64. Archiv d. Pharm. Bd. 231 S. 613.
65. Diss. üb. d. Matégerbstoff. Würzburg 1904.
66. **Berzelius,** Jahresbericht übers. v. Wöhler. 7. Jahrg. Tübingen 1828. S. 253.

67. **R. Schwarz,** Untersuchung der Königschinarinde. Journ. f. prakt. Chem. 56 S. 76.
68. **Schütt,** Bestandteile der Chinarinde. Hannover 1900.
69. Chem. Centr.-Bl. 1867 S. 465.
70. Diss. zur chem. Charakteristik der Bestandteile der Chinarinde. Hannover 1900.
71. Die argentinische Republik. 1876. Napp.
72. **Hesse,** Ann. Chem. 211 S. 249 u. 274.
73. **Arata,** Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1879 III S. 906 und Anales de la Sociedad Cientifica Argentina. Buenos Aires 1879.
74. **Hesse,** Neues Handwörterbuch d. Chem. Fehling u. Hell.
75. **Fraude,** Ber. 11 S. 2189, Ber. 12 S. 1559.
76. Journ. f. prakt. Chem. 56 S. 76.
77. **Schütt,** Bestandt. d. Chinarinde. Hannover 1900.
78. Anales de la Sociedad Cientifica Argentina. Buenos Aires 1879.
79. Chem. Centr.-Bl. 1905. Vorl. Mitt.
80. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905. Heft 13.
81. Anales de la Sociedad Cientifica Argentina. Buenos Aires 1879.

Über den Gerbstoffbegriff.

Zunächst sei als Einleitung die Frage erörtert: Was ist Gerbstoff?

Theod. Hartig (1) bemerkte einst mit komischer Lebhaftigkeit, Gerbstoff sei ein für Lederfabrikanten, Waldbesitzer und Pflanzenphysiologen gleich wichtiger Pflanzenbestandteil, und dieses ist zur Jetztzeit noch die einzige treffende Antwort, die man auf obige Frage zu geben imstande ist. Er hätte vielleicht noch den Chemiker hinzufügen können, und dann hätte er die Kategorie der Menschen, die sich über diesen Gerbstoffbegriff abquälen und im Dunkeln umhertappen, vollzählig gehabt.

Vor allem ist der Gerbstoff wichtig für den Botaniker, der die Entstehung dieser Substanz sowie die Funktion, die ihr in der Pflanze zukommt, zu betrachten hat. Weiter käme dann noch die Technik und Industrie in Betracht, für die der Prozeß des Gerbens und mit welchen Faktoren sich der Gerbstoff hier aktiv beteiligt, doch von Interesse sein dürfte. Nicht zuletzt ist aber hier das Feld des Chemikers, der die Gerbstoffe studiert, um in ihre chemische Natur einzudringen, sie zu klassifizieren und zu charakterisieren und schließlich auf dem Wege der Synthese ihre chemische Konstitution endgültig festzustellen.

Die allgemeine Lage, wie sie in vorliegendem Gebiete demjenigen, der sich damit beschäftigt, und auch schon dem minder Eingeweihten, sofern er nur einen Gesamtüberblick gewonnen hat, sich bietet, ist eine solche, daß noch immer Gregor Kraus (2) im Recht ist mit den einleitenden Bemerkungen zu seiner Gerbstoffphysiologie.

„Der unerfreuliche Zustand, in dem sich unsere Gerbstoffliteratur befindet," so schreibt dieser Forscher, „ist wesentlich durch die ungenügende Ausrüstung der bisherigen Arbeiter verschuldet.

Die Botaniker, denen in erster Linie die Erforschung des Gegenstandes zukam, haben ausschließlich anatomische Studien gemacht; aber um in das unendliche, zutage geförderte Kleinwissen Ordnung und Verständnis zu bringen, fehlte ihnen eine quantitative Methode.

Die Gerbstoffanalytiker andererseits, welche die Methode hatten, mußten mehr Botaniker sein, um richtige Fragen zu stellen und zu lösen, statt zahllose, zwar verdienstliche, aber unbegriffene Einzelbestimmungen zu machen.

So kommt es, daß wir tatsächlich in der ganzen Literatur über diesen wichtigen Pflanzenbestandteil nicht einen einzigen zweifellos feststehenden Satz haben."

Über den Gerbstoffbegriff selbst schreibt F. Reinitzer (3): „Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß dieser Begriff ein rein praktischer ist. Man hat in denjenigen Rohstoffen, welche zum Gerben dienen, Körper gefunden, welche als die eigentlichen Träger jener Eigenschaften anzusehen sind, durch welche die Verwendung der ersteren zum Gerben ermöglicht wird, und dieselben daher Gerbstoffe oder, da sie häufig Säurecharakter zeigen, Gerbsäuren genannt. Maßgebend für die Begriffsbestimmung war also zunächst die praktische Verwendbarkeit. Da man nun die Beobachtung machte, daß diese Körper mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung oder Fällung geben und daß sie meist von Leimlösung gefällt werden, dehnte man den ursprünglichen Gerbstoffbegriff auf eine große Zahl ungenau bekannter Körper aus, welche diese letzterwähnten Eigenschaften zeigen. Dadurch wurde aber der Begriff der Gerbstoffe durchaus nicht wissenschaftlich, sondern er blieb rein empirisch. In der Tat finden wir unter den Gerbstoffen ein buntes Gemisch der verschiedensten Stoffe vereinigt."

Beilstein (4) sagt in der ersten Auflage seines Handbuches der organischen Chemie: „Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefaßt, denen eigentlich nur die Eigenschaft gemeinsam zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen.“ Und weiter: „Die Gerbstoffe sind meist saurer Natur. Wenn man aber bedenkt, daß Eisenchlorid nicht bloß mit Säuren (Salicylsäure, Gallussäure usw.), sondern auch mit Phenolen, Alkoholen, Aldehyden usw. Färbungen erzeugt, so ist wohl anzunehmen, daß die jetzt als Gerbstoffe bezeichneten Körper den verschiedensten Körperklassen der organischen Chemie angehören.“

Bernthsen (5) bezeichnet in seinem Lehrbuch der organischen Chemie die Gerbstoffe als Analoge des Tannins. Nach ihm sind die meisten von komplizierterer Zusammensetzung, indem sie Äther von Gerbsäuren (Verwandten des Tannins) mit Glukosen (Glukoside) sind und demgemäß beim Kochen mit verdünnten Säuren in z. B. Traubenzucker und Gallussäure zerfallen. Sie sind durch große Löslichkeit in Wasser, herben, adstringierenden Geschmack, Eintritt tintenartiger Färbungen mit Eisenchlorid oder Eisenvitriol und Verwandtschaft zur tierischen Haut sowie Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung charakterisiert.

Dies ist eine kleine Auslese aus der großen, übereinstimmenden Anzahl allgemeiner Betrachtungen über Gerbstoff. Wollen wir etwas näher auf dieses Gebiet eingehen, um die wissenschaftlichen Feststellungen zu betrachten und einer kritischen Beleuchtung zu unterziehen, so handelt es sich für uns um die Botanik und die Chemie, wobei naturgemäß in dieser Arbeit der Chemie der größere Anteil zufällt. Eine kleinere Skizze über Gerbstoffrohmaterial möge in diesem Rahmen noch Platz finden, und dann mögen meine experimentellen Feststellungen angefügt werden.

Der Gerbstoff in der Botanik.

„Weder von den im Zellsafte der Pflanzen sehr häufigen organischen Säuren, die zum Teile als Produkte unvollständiger Atmung entstehen, zum Teil von gewissen Pilzen zur Ansäuerung ihres Substrats als einem Kampfmittel gegen Konkurrenten produziert werden, noch von den so sehr verbreiteten Gerbstoffen kennt man die Bedingungen des Auftretens und Wirkens. Im unklaren ist man auch über die Rolle der Glukoside.“ So lautet das Urteil Nolls (6) in seinem Lehrbuche der Botanik.

Für den Botaniker ergibt sich die Betrachtung des Gerbstoffes nach zwei Richtungen. Hält er die Funktion im Auge, die der Körper im Leben der Pflanze zu erfüllen hat, wie Anlockung oder Abhaltung von Tieren, Schutz vor Fäulnis u. dgl., so ist das die biologische Bedeutung einer chemischen Verbindung, das heißt ihre Beziehung zur Pflanzenphysiologie oder zur Biologie der Pflanze.

Die zweite Richtung, die chemische, faßt die chemischen Vorgänge in der Pflanze ins Auge, sie sucht den Platz zu ergründen, der einer Verbindung in der Kette der chemischen Vorgänge in der Pflanze zukommt, wobei es in erster Linie ganz gleichgültig ist, welcher Verwendung in biologischer Hinsicht die betreffende Verbindung späterhin zugeführt werden soll.

Was zunächst die biologische Bedeutung der Gerbstoffe betrifft, so ist dieselbe nicht aufgeklärt. Es mag ja sein, daß die Hypothesen, die gestellt werden, im einen oder andern Fall nicht widerlegt oder sogar exakt bewiesen werden können, doch eine allgemein gültige Norm zu geben, sind die Pflanzenphysiologen bislang noch nicht imstande. Der Grund hiervon mag vielleicht zum Teil in einer allzu ausgedehnten, nicht immer berechtigten Generalisierung des Gerbstoffbegriffes von seiten der

Botaniker liegen — ein Fehler, gegen den auch der Chemiker nicht gefeit ist —, vielleicht auch darin zu suchen sein, daß die Erforschung der chemischen Seite, die mit der Physiologie hier Hand in Hand zu gehen hat, noch nicht genügend weit gediehen ist, um eine richtige Stütze abzugeben.

„Es ist eben seit lange gebräuchlich, nach einer „physiologischen Funktion" der Gerbstoffe in der Pflanze zu suchen und zu trachten, diesbezüglich möglichst allgemein gültige Beziehungen ausfindig zu machen." (7) „Es ist nicht schwierig zu erkennen, wie verfehlt dies Bestreben ist. Wie soll es zusammenhängen, daß eine Anzahl von Körpern deswegen, weil sie mit Eisenchlorid blaue oder grüne Färbungen oder Fällungen geben und viele von ihnen (nicht alle) tierische Haut in Leder überführen oder Leimlösungen fällen, auch in der Pflanze eine gleichartige oder wenigstens sehr ähnliche physiologische Rolle spielen?" (7) „Man könnte zwar vielleicht an biologische Beziehungen denken, doch auch für diese wäre es nie und nimmer einzusehen, weshalb sie sich gerade nur auf jene Stoffe beschränken sollten, welche von rein praktischen Gesichtspunkten aus, die weder mit der Physiologie noch der Biologie der Pflanze etwas zu tun haben, als Gerbstoffe bezeichnet worden sind." (7)

Könnte uns vielleicht die Produktion der Gerbstoffe oder ihre Mehrproduktion im einen oder andern Pflanzenteile Aufschluß über die Funktion geben, so muß hier beachtet werden, daß die Gerbstofferzeugung eine so vielseitige, weder auf einzelne Organe noch einzelne Pflanzen beschränkte ist, daß es nicht gut möglich ist, hier einen Anknüpfungspunkt zu finden, aus dem in der Folge weitere Schlüsse gezogen werden können.

Nach Strasburger (8) findet sich Gerbstoff in den Membranen der Pflanzenzellen, dann ferner in den Milchröhren (9), in den Geleitzellen (10), in den Hohlräumen des

Grund- oder Festigungsgewebes (11), so daß die Färbung welche sowohl manche Holzteile (12), als auch die meisten Borken (13), zeigen, meist durch Gerbstoffderivate veranlaßt wird. Mit konzentrierter Gerbstofflösung erfüllte, stark lichtbrechende Vakuolen sind besonders im Cytoplasma der Rindenzellen eine häufige Erscheinung. Sie wachsen unter Umständen zu bedeutender Größe heran (14).

Nach Kraus (15) wird in den Laubblättern am Licht Gerbstoff erzeugt, während dieselben Blätter im Dunkeln ihren Gerbstoff nicht vermehren (16). Von hier aus gelangt derselbe allmählich zum Festigungsgewebe und Wurzelstock und soll nun nicht mehr an den Lebensvorgängen der Pflanze Anteil nehmen, sondern an den betreffenden Stellen verbleiben und schließlich in Spaltungsprodukte, die Gerbfarbstoffe oder Phlobaphene aufgehen.

Die Gerbstoffproduktion im Blatte ist dabei sehr ansehnlich. Kraus berechnet, daß ein mittelgroßes Haselblatt in vier Monaten auf eine solche von $^1/_2$ g rechnen könnte. Mit dem Eintritt der roten Herbstfärbung steigt nach demselben Autor der Gerbstoffgehalt des Blattes (17). Der Gerbstoff geht hierbei teilweise in das Erythrophyll, den roten Farbstoff des Herbstlaubes über. Wigand behauptet, das Chromogen des Erythrophylls sei mit dem Gerbstoff nicht zu verwechseln, gehe aber unmittelbar aus ihm hervor und sei mit diesem noch so nahe verwandt, daß es sich von ihm durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht unterscheiden lasse (18).

Nun ist aber schon hier wieder die Frage offen, beträgt der Gerbstoff des herbstroten Laubes tatsächlich mehr, so daß dieses Faktum event. Rückschlüsse gestatten würde? Kraus, der die Behauptung aufstellt, muß selbst zugeben, daß in dem gar nicht unmöglichen Falle, daß das Erythrophyll noch stärker auf Kaliumpermanganat einwirke als der Gerbstoff, die Sache in der Schwebe bleibe,

da die quantitative Methode der Gerbstoffbestimmung durch Oxydation mit Chamäleonlösung dann nicht mehr reine Gerbstoffzahlen zu liefern imstande ist. Reinen Erythrophyllfarbstoff hat nach Kraus noch niemand untersucht (19).

Es möge hier gleich gestattet sein, einige Worte über die Art und Weise der quantitativen Gerbstoffbestimmung anzufügen. Kraus titriert direkt mit Kaliumpermanganatlösung mit Benützung von Indigo als Indikator. Er umgeht sowohl die Fällung des Gerbstoffes mit Hautpulver, als auch die Titration nach Entfernung des Gerbstoffs, wie sie die Löwenthal-Schroedersche (20) Methode erheischt. Die zuletzt erwähnte ist allgemein gebräuchlich und gibt jedenfalls genauere Resultate als die Kraussche Modifikation. Jedenfalls kann keiner der jetzt üblichen Methoden Wert für wissenschaftliche Zwecke zugesprochen werden. Ob die Werte für technische Vergleichsanalysen, denn nur um Vergleichswerte kann es sich hier handeln, jederzeit zuverlässig sind, kann ich nicht entscheiden. Nachdem die Wirkung des Gerbstoffes auf tierische Haut, also gewissermaßen dessen Verkaufswert, wissenschaftlich noch nicht erläutert werden konnte — wenn man von Nierensteins (21) vorläufigen Mitteilungen über diesen Punkt absieht — nachdem ferner die Untersuchung der verschiedenen Gerbstoffe noch sehr zu wünschen übrig läßt, wird man nicht ohne weiteres das Reduktionsvermögen als Norm für quantitative Werte aufstellen können.

Nun wieder zurück zur botanisch-physiologischen Beleuchtung des Gerbstoffs.

Das Vorkommen des Gerbstoffs in der Pflanze ist, wie auch schon aus den wenigen Beispielen oben erhellt, nach unseren Erfahrungen unbeschränkt. Die Bildung erfolgt in der Regel in den grünen Blättern am Licht, wenngleich hier gesagt werden muß, daß gegen die Annhame einer Entstehung auch in der Rinde und am Rhizom der Beweis noch aussteht.

Nun kommt aber die weitere Frage, warum erzeugt die Pflanze den Gerbstoff, und was geschieht mit dem fertigen Produkte? Die ursprünglichste Meinung war wohl die, der Gerbstoff diene zu einer Art Nebenreserve, und das Vorkommen des Gerbstoffs mit Glykosidcharakter schien dieser Ansicht als Stützpunkt zu dienen. Daher gehört der Ausdruck Hartigs (22), der von einem organisierten Reservestoff spricht; Wigand (23) nennt ihn ein Glied in der Reihe der Kohlenhydrate. Daß diese Annahme nicht die richtige ist, erhellt schon aus dem Umstande, daß bei Vorgängen, die alle verfügbaren Reserven zur äußersten Tätigkeit anspannen, wie zum Beispiel bei der Keimung (24), der Gerbstoff völlig träg und unbeteiligt bleibt, ja sogar teilweise neugebildet wird.

Die nächste Ansicht über diesen Punkt bezeichnete den Gerbstoff als Nebenprodukt im Stoffwechsel des Pflanzenorganismus. Offen sprach das schon Sachs (25) in seiner Keimungsgeschichte der Dattel aus: „Hier, wie bei anderen Keimen, wo ich den Gerbstoff während der Keimung als sich erst bildend vorfand, möchte ich denselben doch nur als ein Exkret betrachten, obgleich die Gerbstoffe in vielen Fällen als Glykoside erkannt worden sind, und daher Wigands Ansicht, wonach sie als eine Art Reservestoff behandelt werden sollen, gewiß Beachtung verdient. Aber einen Stoff, der bei beginnender Entwicklung in den Organen der Keimpflanze entsteht, der während der folgenden Entwicklung gleichgültig in den Zellen liegen bleibt, sich also genau umgekehrt verhält wie die eigentlichen Bildungsstoffe (eiweißartige Substanz, Zucker, Stärke), kann man doch nicht wohl als auf gleicher Stufe mit diesen Bildungsstoffen stehend betrachten, und es drängt sich die naheliegende Frage auf, wozu denn gerade bei der Keimung, wo ja nachweislich alle echten Reservestoffe zur Bildung neuer Organe benutzt werden, ein neuer Reservestoff gebildet werden soll.“ Eine weitere Hypothese von Oser teilt dem

Gerbstoffe die Rolle eines Respirationsmaterials zu, während Pick dem roten Farbstoffe Bedeutung bei der Leitung der Kohlenhydrate zumißt.

Das sind einige der maßgebendsten Ansichten über die biologische Funktion des Gerbstoffs. Erschöpft ist hiermit die Zahl der existierenden Hypothesen noch keineswegs; doch ist eine Weiteranführung für diesen Rahmen zu weitläufig.

Eine Einigung auf diesem Gebiete wird auch schwerlich zustande kommen. Sehr treffend bemerkt dazu Reinitzer (26): „Die mit dem Namen Gerbstoffe oder Gerbsäuren belegten Körper bilden ein buntes Gemisch sehr verschiedener Verbindungen, die, soweit dies überhaupt bisher beurteilt werden kann, zueinander so ferne Beziehungen haben, daß eine engere Zusammengehörigkeit derselben nicht vorhanden ist, und sie untereinander im allgemeinen weniger verwandt sind als mit manchen anderen Verbindungen, welche nicht den Namen Gerbstoffe führen. Damit ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß einzelne von ihnen untereinander in sehr naher Beziehung stehen können. Es ist deshalb unrichtig, allen Gerbstoffen im allgemeinen gleichartige Beziehungen zum Stoffwechsel der Pflanzen zuzuschreiben. Ebenso falsch ist es, den Namen Gerbstoffe wie eine wissenschaftliche Bezeichnung, welche über die Natur des Körpers näheres aussagt, zu gebrauchen."

Dieser Ausdruck ging hervor aus dem Bedürfnis, die in den Pflanzen vorkommenden chemischen Verbindungen zu rubrizieren, und zwar vielfach entsprechend der früheren Beurteilung der Pflanzen vom arzneilichen Standpunkte, nach sinnlich wahrnehmbaren, also in dem chemischen Aufbau des Körpers keineswegs begründeten Merkmalen. War dann diese Gruppierung vorhanden, so wurde umgekehrt wieder der Rückschluß gezogen, diesen in einer Gruppe vereinigten Stoffen sei im Lebensprozesse der Pflanze ein ähnliches oder gleiches Verhalten zuzuweisen.

Hiermit kommen wir zu den Beziehungen des Gerbstoffbegriffes zur Pflanzenchemie. Ist schon bei Betrachtung der biologischen Bedeutung des Gerbstoffs eine große Lücke in den Forschungen bemerkbar, so sind die Ausbeuten an wirklich brauchbarem Material hier noch viel geringer. Der Gerbstoff entsteht in der Pflanze zumeist in den grünen Blattgebilden und vornehmlich am Lichte. Aber aus was entsteht er? Welche chemischen Erscheinungen hat sein Entstehen im Geleite, wird der entstandene Gerbstoff zersetzt, und wenn ja, was sind die Spaltungs- oder Zersetzungsprodukte hiervon? Was sind ferner die chemischen Merkmale für Gerbstoff, und welche chemische Berechtigung kann nach diesen Merkmalen einem Gerbstoffbegriffe resp. einer Gruppierung nach diesem Begriffe zuerkannt werden?

Was das Entstehen des Gerbstoffs betrifft, so kann man hier nach verschiedenen Seiten forschen. Der Gerbstoff kann entstehen aus der Reihe der stickstofflosen Körper, speziell der Kohlehydrate, oder er kann von den stickstoffhaltigen Substanzen, speziell den Eiweißkörpern, seinen Ursprung herleiten. Doch damit ist das Reich der Möglichkeiten noch nicht erschöpft. In zweiter Linie kommt dann die Frage in Betracht, entsteht der Gerbstoff als Abfallprodukt, wenn wir uns wirklich der Hypothese, die ihn als solches bezeichnet, zuneigen wollen, bei der Synthese, sei es nun von Kohlehydraten oder Eiweißkörpern, oder ist seine Entstehung durch deren Spaltung und Zersetzung bedingt?

Die Anhaltspunkte, die uns hier geboten werden, sind sehr geringe. Selbst wenn sämtliche Gerbstoffe nach ihrer chemischen Konstitution vollständig erforscht wären, bliebe die Frage immer noch zum Teil ungelöst, da ja die Entstehung verschiedene Möglichkeiten besitzt, so daß also z. B. ein und derselbe Körper wohl in derselben Pflanzenspezies auf eine und dieselbe Art entstehen würde, ohne

aber dadurch den Schluß zu gestatten, daß dieser Vorgang in einer anderen Pflanzengattung, und möge sie auch der ersten nahe verwandt sein, sich auf die nämliche Art und Weise, unter denselben Bedingungen abspielen müsse.

Ein großer Teil der Gerbstoffe hat Glykosidcharakter oder bekommt ihn doch wenigstens zugeschrieben. Dies gab früheren Forschern eine willkommene Handhabe, um ihre Spekulationen auf das Gebiet der Kohlehydrate hinzulenken. Allerdings war hier weniger die Art und Weise der Entstehung maßgebend, sondern der Hauptgrund zur Forschung war die Verwendung des Produktes im Pflanzenkörper, der die Annahme einer Kohlehydratreserve eben nicht in die Quere kam.

Dieser vorstehenden Ansicht huldigten u. a. Rochleder, des weiteren in seinem Gefolge Wigand und Th. Hartig. Auch G. Kraus (27) bringt noch eine dahin abzielende Bemerkung, indem er von den Gerbstoffen behauptet, als eine der wichtigsten allgemeinen Tatsachen unter dem Wenigen, was man über die Chemie der Gerbstoffe weiß, sei anzusehen, daß sie, natürlich und künstlich, gespalten werden können, wobei als Resultate ein Kohlehydrat oder Zucker und ein aromatischer Körper entstünden. Ich halte diese Feststellung doch nach dem gegenwärtigen Stande nicht ganz zutreffend und glaube auch, daß seinerzeit nicht die Berechtigung vorliegen konnte, das vereinzelte Auftreten glykosidartiger Gerbstoffe zu generalisieren und aus diesem von Einzelfällen gestützten Faktum eine allgemeine Regel abzuleiten. Speziell neuere Forschungen, wie die von E. Reuchlin (28), der im Gegensatze zu früheren Behauptungen keinen Zucker als Spaltprodukt nachweisen konnte, dann die Arbeiten von C. Griebel (29), die ebenfalls frühere Behauptungen hinfällig machen, und B. Schütt (30), zeigen, daß die Behauptung des Glykosidcharakters bei genauer Prüfung als nicht stichhaltig befunden werden kann.

Damit soll aber nicht gesagt sein, der Gerbstoff sei seiner Entstehung nach nicht von den Kohlehydraten herzuleiten. Eine Bejahung oder Verneinung dieser Frage ist nach dem gegenwärtigen Stande ganz unmöglich.

G. Kraus (31) verlegt die Gerbstoffbildung hauptsächlich in das grüne Laubblatt. Nach ihm dürfen wir den Vorgang der Kohlenstoffassimilation, das Auftreten der Kohlehydrate im Chlorophyll bestimmt von jeder Beziehung zum Gerbstoff ausschließen. Wir wissen sicher, daß die Erzeugung von Trockensubstanz im Licht ohne Gerbstoffbildung vor sich geht. Wir wissen aber auch, daß die Gerbstoffbildung im Blatt dennoch an die Bedingungen der Assimilation geknüpft ist.

Nun, da sich eine Gerbstoffbildung aus dem Zucker resp. den Kohlehydraten oder seine Entstehung im Zusammenhange mit deren Aufbau nicht nachweisen läßt, kommt noch die Frage in Betracht, ob und inwieweit der Gerbstoff bei der Entstehung oder Zersetzung der Proteïnsubstanzen eine Rolle spielt.

Da die Hauptgerbstoffbildung im Blatte vor sich geht, muß zuvor erörtert werden, ob überhaupt die Umwandlung der von der Wurzel aufgenommenen Salpetersäuresalze in Eiweiß in den Laubblättern vor sich geht. Sachs (32) ging hier voran, indem er der Ansicht Raum gab, die Eiweißkörper bilden sich im grünen Blatte. Doch kommen hier noch andere Äußerungen in Betracht. Frank (33) äußert sich folgendermaßen: „Wir schließen aus den Versuchen, daß die von der Pflanzenwurzel als stickstoffhaltiges Nährmittel aufgenommene Salpetersäure nicht im grünen Blattgewebe assimiliert wird." Also hier wieder eine diametral entgegengesetzte Behauptung. Schimper (34) sagt, als übereinstimmendes Ergebnis seiner Versuche sei der Satz aufzustellen, daß die Nitrate in den grünen Blättern im Licht zersetzt werden.

Eine eigenartige und ganz annehmbare Hypothese stellt hier Kraus (35) auf. Nach seinen Erfahrungen nehmen in den Laubblättern bei Tage die im Zellsafte gelösten stickstoffhaltigen (nicht proteïnartigen) Substanzen ab, die eiweißartigen dagegen zu. Daraus wäre also eine sich in den Blättern am Tageslicht vollziehende Eiweißbildung anzunehmen. Seine hieraus bezüglich der Gerbstoffbildung gezogenen Schlüsse führe ich hier wörtlich an:

„Wäre diese Annahme (der Eiweißbildung) richtig, dann würden wir die Gerbstoffbildung nur mit der Synthese der Proteïnstoffe verknüpfen können, wenn wir auch über die Art und Weise, wie dabei Gerbstoffe resultieren, nicht einmal eine Vermutung haben. Daß bei dem ganzen Vorgang die Gerbstoffbildung das Primäre sei, der Gerbstoff zum Eintritt in das Eiweißmolekül wieder gespalten werde, scheint mir unwahrscheinlicher. Ich möchte lieber annehmen, daß auf dem Wege zur Eiweißbildung Molekülgruppen (aromatische Verbindungen) gebildet werden, die einerseits in den Bau des Eiweißmoleküls eintreten, andererseits aber — überschüssig und überflüssig — zu Gerbstoff geformt werden. Die Gerbstoffpflanzen unterscheiden sich also von andern dann bloß darin, daß bei ihnen während der Synthese des Eiweißmoleküls ein aromatischer Teil im Überschuß gebildet und in Form von Gerbstoff als Nebenprodukt erhalten würde."

Eine weitere Erklärung für die Entstehung des Gerbstoffs und die dabei mitspielenden Begleiterscheinungen läßt sich auch gegenwärtig noch nicht geben, und wir kommen nun zur Frage, was ist das weitere Schicksal des fertigen Gerbstoffes in chemischer Beziehung. Diese Frage ist sehr schnell zu beantworten. Sieht man von der Annahme des Glykosidcharakters und einer daraus gefolgerten Zuckeraufspeicherung als unwahrscheinlich ab, so ist eigentlich zurzeit eine weitere Umsetzung des Gerbstoffes im ganzen und großen nicht bekannt. Ich sage, im ganzen

und großen, denn ein kleiner Teil wird tatsächlich sowohl in der Borke als auch im Splint zum Phlobaphen, welches denselben dann die eigentümliche Färbung verleiht, oxydiert. Diese Oxydation ist nach Laboratiumsversuchen die erste Stufe und in der Regel auch dann die Endstufe des Körpers in seiner ursprünglichen Gestalt, und es ist dies auch bei der Pflanze anzunehmen. Die Hauptmenge des Gerbstoffs bleibt in den Leitungen des Festigungsgewebes abgelagert, eine Weiterverarbeitung ist nicht nachzuweisen.

Positive Resultate über den Gerbstoff in seinen Beziehungen zur Pflanzenchemie sind also nicht zu erlangen. Der Grund hiervon liegt eben zum Teil in der noch sehr mangelhaften chemischen Erforschung dieser Substanzen, zum Teil hat dies aber noch eine andere äußerliche Ursache. Diese liegt in dem Worte Gerbstoff selbst.

Vom chemischen Standpunkte aus ist die Bezeichnung „Gerbstoff“ eine ganz willkürliche, ungerechtfertigte. Ursprünglich aus den Anschauungen des praktischen Lebens herrührend, das diese Bezeichnung für jene Stoffe, welche durch ihre Fähigkeit, lohgares Leder aus der tierischen Haut zu liefern, von altersher kannte, kam der Ausdruck plötzlich als Bezeichnung einer Reihe neuer Kohlenstoffverbindungen in die Chemie herüber. Hier behielt er aber keineswegs seinen ursprünglichen Charakter. Man hatte bei den ursprünglichen Gerbstoffen bemerkt, daß sie Leimlösungen fällen und mit Eisenoxydsalzen blaue oder grüne Färbungen oder Fällungen gaben. Diese Reaktionen wurden nun als typisch aufgestellt, und sämtliche Pflanzenstoffe, die sie gaben, wurden in die Gerbstoffrubrik gereiht. Doch, hiermit nicht genug, es wurde und zwar liegt hier die Hauptschuld bei den Botanikern auch die Leim- und Eiweißfällung vernachlässigt und kurzweg jeder Pflanzenkörper, der die Fähigkeit zeigte, Eisenchlorid zu bläuen oder zu grünen, als Gerbstoff erklärt. Daß dabei die sonderbarsten heterogensten Körper, die vielleicht mit Recht

in eine andere Klasse eingereiht werden sollen, zusammengeworfen werden, liegt auf der Hand. So wird die Kaffeegerbsäure, ein Abkömmling der Kaffeesäure, mit dem Tannin, einem Digallussäureester (?), auf eine Stufe gestellt, obwohl die Zugehörigkeit der beiden zu verschiedenen Gruppen durch die bestehende Einteilung der Kohlenstoffverbindungen eigentlich schon gegeben sein sollte. Die Ellagsäure, ein Hexaoxydiphenylenketonmonokarbonsäurelakton, wird mit dem Maklurin, einer Phloroglucinprotokatechusäure, zusammengeworfen. Und doch haben diese Säuren nur das einzige Gemeinsame, aromatische Abkömmlinge zu sein und Hydroxylgruppen zu enthalten, ein Merkmal, nach welchem eine Unmenge von Körpern Gerbstoffe wären, die als solche zu bezeichnen niemanden in den Sinn kommen dürfte.

Ist nun schon diese Klassifizierung zu Unrecht geschehen, so ist es ein noch größeres Unding, ein großer Fehler, diesen verschiedensten Körpern in der Pflanze sowohl eine gleiche Funktion zuzuweisen, als auch ihre Existenz und Entstehung von einheitlichen Gesichtspunkten herzuleiten.

Der Gerbstoff in der Chemie.

Ist, wie oben bemerkt, die Klasse „Gerbstoffe“ vom chemischen Standpunkte aus eine verfehlte, so wird man zunächst darnach zu trachten haben, die erforschten Gerbstoffe — und der wirklich einwandfrei erforschten Gerbstoffe sind leider noch sehr wenige — anderweitig unterzubringen. Ich sehe nicht ein, warum dies nicht nach ihrer Abstammung geschehen sollte, so daß z. B. Kaffeegerbsäure neben Kaffeesäure, Eichengerbsäure neben Gallussäure zu stehen kommt usw. Wenn irgend, so ist hier

die alte Rubrifizierung zu vernachlässigen, die nur falsche Voraussetzungen zu zeitigen imstande ist.

Doch nicht dies sei hier meine Aufgabe. Ich will versuchen, einen gedrängten Überblick über das Gerbstoffgebiet zu geben, unter Berücksichtigung der einen oder anderen Arbeit.

Als Urtypus des Gerbstoffes gilt noch immer das Tannin. Die erste Isolierung desselben versuchte Berzelius (36), der bei Gelegenheit der Bearbeitung seines Lehrbuches in dieser Richtung einige Versuche anstellte. Er versucht sowohl durch fraktionierte Fällung mit Schwefelsäure, als auch durch Aussalzen mit Kaliumkarbonat zum Ziele zu kommen.

Die alte Methode wird, entsprechend umgeändert, zum Teil heute noch angewandt, und es sei deshalb hier etwas näher darauf eingegangen. Die Trennung mittels Schwefelsäure besteht darin, das Filtrat von der warmen Galläpfelinfassion zunächst durch verdünnte Schwefelsäure von der Hauptmenge der Beimengungen zu trennen. Das Filtrat nach dieser Behandlung wird dann durch konzentrierte Schwefelsäure von dem gelösten Gerbstoffe befreit. Der Gerbstoff fällt dann nach Berzelius als schwefelsaurer Gerbstoff aus, wird mit stark schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, in Wasser gelöst und mit feingeriebenem, kohlensaurem Bleioxyd versetzt. Dadurch wird der Gerbstoff aus der Verbindung mit Schwefelsäure freigemacht. Die Lösung wird im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Äther behandelt und die Ätherlösung verdunsten gelassen.

Die andere Methode der Gerbstoffreinigung besteht darin, den Extrakt mit Kaliumkarbonat zu behandeln. Durch konzentrierte Kaliumkarbonatlösung wird erst der Gerbstoff gefällt, kalt gewaschen, dann in verdünnter Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit Bleiacetat behandelt und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff

der Gerbstoff freigemacht. Die Lösung wird dann im Vakuum verdampft.

Der reine Gerbstoff, bemerkt Berzelius, ist farblos; die Färbung rührt allenfalls von der Einwirkung der Luft her. Im feuchten Zustande verwandelt sich der Gerbstoff auf Kosten der Luft zu Gerbstoffabsatz (so bezeichnet Berzelius das Oxydationsprodukt), und zwar vornehmlich in alkalissher Lösung.

Soweit Berzelius, der diesen Gerbstoff, jedenfalls unser Tannin, noch mit Eichengerbsäure bezeichnet. Als Formel stellt Berzelius (37) mit Pelouze in seinem Lehrbuch $C_{18}H_9O_{12}$ auf.

Nach ihm untersuchte Liebig das Tannin, und gab hierfür auf Grund seiner Beobachtungen die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ heraus.

Der nächste Forscher, der sich diesem Gegenstand zuwandte, war Wetherill (38). Dieser glaubte, Tannin als $C_{14}H_6O_{10}$ annehmen zu müssen.

Mulder (39) erklärte weiters das Tannin als der Formel $C_{14}H_{10}O_9$ entsprechend.

Nun kam Strecker (40), der zuerst Tannin als $C_{40}H_{18}O_{26}$ formulierte, dann aber der Ansicht Raum gab, daß es sich hier um ein Glykosid handle, das als $C_{54}H_{44}O_{34}$ zu betrachten sei. Dieses gebe mit 8 Molekülen Wasser 6 Moleküle Gallussäure und 2 Moleküle Zucker. Nach dieser Feststellung sollten 100 Teile Tannin 82,5 Teile Gallussäure und 29,1 Teile Zucker enthalten. Nun fand einesteils Strecker bis nur 22 Teile Zucker, andernteils Wetherill bis zu 87,4 Teilen Gallussäure.

Weiter bemerkten Rochleder und Kawalier (41), daß die Zuckermenge wechselt, sowie daß die Ausbeute an freier Gerbsäure bis zu 95 % betragen kann.

Nun kommt Hlaziwetz (42) mit seiner Ansicht, die Tannin als Digallussäure betrachtet. Dieser Ansicht pflichtet auch Schiff (43) bei, mit der Modifikation, das Tannin als

ein ätherartiges Anhydrid der Gallussäure zu erklären. Übrigens gab schon Mulder der Gerbsäure dieselbe Formel. Den Zuckergehalt erklärt Schiff (44) durch zufällige Beimengungen.

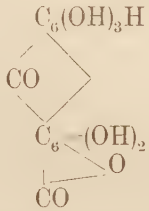
Diese Ansicht über die Formel des Tannins wird noch heute als maßgebend angenommen. Ob sie richtig ist, kann ich nicht sagen, und nach den neueren Arbeiten kann man hier jederzeit auf Überraschungen gefaßt sein. Besondere Erwartungen lassen hier die noch im Gange befindlichen Forschungen Waldens in Riga, sowie vor allen Dingen die Arbeiten Hertzigs in Wien hegen. Letzterer beschäftigte sich zur Zeit, da diese Arbeit im Gange war, damit, durch die Methylierung des Tannins zu einem Resultate zu kommen, was auch wir schon, unabhängig von Hertzig, versucht hatten. Im Einvernehmen mit Hertzig wollten wir diesen Versuch weiter verfolgen, traten ihn aber dann ab, da wir anderweitig beschäftigt waren. Hertzig nannte diesen Verzicht sehr bezeichnenderweise „ein Danaergeschenk". Weiteres darüber wird unten folgen.

Wie gesagt, ich muß zugeben, so ungerne ich es tue, daß zwar die Resultate der Gerbstoffuntersuchungen nach Ansicht der betreffenden Forscher richtig sind, daß diese Richtigkeit aber nur einen relativen Wert besitzt, dem jede absolute Gültigkeit abzusprechen ist. Auch meine Resultate stehen nach meiner Ansicht durchaus auf der Höhe unserer modernen Hilfsmittel, doch schon so viele bedeutendste Kräfte haben hier gearbeitet und mußten ihre Resultate später selbst korrigieren oder korrigieren lassen, und eben dieser Umstand nimmt mir die Sicherheit, hier apodiktische Normen zu verkünden.

Weitere Arbeiten wurden ausgeführt über die Eichengerbsäure, die Ettl (45) durch Reinigung mit Essigäther gewann. Er gibt ihr die Formel $C_{17}H_{16}O_9$ und erklärt sie für eine Trimethyldigallussäure. Doch auch hier fand

Oser (46) schon vorher eine andere Formel, nämlich $C_{20}H_{20}O_{11}$. Daß die Ansichten über das Oxydationsprodukt der Eichengerbsäure, das Eichenrot, ebenso geteilt sind, mag nebenher erwähnt werden. Böttinger (47) gibt ihm die Formel $C_{38}H_{26}O_{17}$. Oser (48) hält $C_{14}H_{10}O_6$ für richtig, und Ettl (49) erhält $C_{34}H_{26}O_{15}$, während Löwe sich für $C_{28}H_{22}O_{11}$ entscheidet.

Ziemlich bekannt ist auch die Ellagsäure. Dieser kommt die Formel $C_{14}H_6O_8$ zu und man betrachtet sie als Hexaoxydiphenylenketonmonokarbonsäurelakton von folgender Struktur:



Auch weiterhin gibt es von der Chemie der Gerbstoffe wenig Tröstliches zu berichten. Ich will hier nur mehr einige Gerbstoffe berühren, die speziell in unserer Technik gegenwärtig eine Rolle spielen, dann noch kurz einiges über Gerbstoffmaterialien erwähnen, um dann auf den experimentellen Teil dieser Arbeit zu kommen. Nebenbei sei es mir noch vergönnt, einiger neuerer Arbeiten zu gedenken, die zwar nichts mit den technisch wichtigen Gerbstoffen zu tun haben, wohl aber als Ausgangsmaterial Substanzen, die im täglichen Leben häufig verwandt werden, benützen.

Die Moringerbsäure, nach Wagner $C_{18}H_8O_{10}$, findet sich im Gelbholz von Mactura tinctoria. Nach Dellfs (50) ist Moringerbsäure ein Gemenge eines unkristallisierbaren Gerbstoffs mit Morin. Über die Formel der Moringerbsäure gehen die Ansichten derart auseinander, daß hier keine Einzelheiten angeführt werden mögen. Neuere Arbeiten behaupten die Identität der Moringerbsäure mit Maklurin.

Der Gerbstoff von Divi-Divi wird als ein Gemenge von Ellagsäure und Ellagensäure bezeichnet. Maßgebend hierfür sind die Arbeiten von Löwe (51). Doch sind natürlich auch diese Arbeiten nicht unfehlbar, und speziell der Behauptung Löwes, die er über den Sumachgerbstoff aufstellt, kann ich entgegenstellen, daß sie nach meinen Untersuchungen keineswegs zutreffend sind. Sowohl die Elementaranalyse des aufs peinlichste isolierten Gerbstoffs — Löwe stützte die Reinigung hauptsächlich auf die Behandlung mit Essigäther —, als auch die Bestimmung etwa vorhandener Methoxylgruppen widersprechen direkt seiner Behauptung, der Gerbstoff des Sumach decke sich mit Tannin.

Sehr viel verwendet wird in der Technik gegenwärtig auch die Fichtenrinde als Gerbmaterial. Auch die Fichtengerbsäure ist noch nicht definitiv erforscht. Nach Böttinger (52) wäre sie ein Abkömmling eines Kondensationsproduktes von Acetessigaldehyd und Tannin. Ein strikter Konstitutionsbeweis existiert nicht.

Über einen speziell in der Neuzeit durch unsere Kolonialpolitik sehr in den Vordergrund geschobenen Gerbstoff, dem Gerbstoff der Mangroverinde — ein ungemein gerbstoffreiches Material, vielleicht nach einigen meiner Versuche das ausbeutefähigste, das aber der Technik durch seinen Farbstoff Schwierigkeiten macht — konnte ich keine Arbeiten auffinden. Doch wird hier, da dies Thema gegenwärtig vom Kolonialverein als aktuell an der Tagesordnung steht, vielleicht bald Abhilfe geschaffen werden.

Weniger für die Technik kommen dann von Gerbstoffen in Betracht die Kaffeegerbsäure, die Matégerbsäure, die Chinagerbsäure und die Gerbsäure des schwarzen Tees. Jedoch sind diese Gerbstoffe um deswillen interessant, weil sie als Ausgangsmaterial tägliche Konsumartikel oder allbekannte Arzneimittel haben.

Die Arbeiten über Kaffeegerbstoff datieren bis zum Jahre 1837 zurück. Damals hielten jedoch Robiquet und Boutron (53) die Säure wegen der Eisenchloridreaktion für Gallussäure.

Rochleder (54) isolierte aus den Kaffeebohnen durch die Bleiverbindung eine Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_9O_8$, doch vermochte er seinen Körper nicht rein von Phosphorsäure und Kalzium darzustellen. Payen (55) erhält dann weiter die Chlorogensäure von der Formel $C_{14}H_8O_7$. Endlich isoliert dann Pfaff (56) aus den Kaffeebohnen zwei Säuren, die Kaffeesäure und die Kaffeegerbsäure, ohne jedoch strikte Formeln zu geben. Rochleder (57), der sich neuerdings mit diesem Thema beschäftigte, fand die Viridinsäure im Kaffee und gab ihr die Formel $C_{10}H_6O_7$, während er der Kaffeegerbsäure $C_{14}H_8O_7$ zuschreibt (58). Die näheren Details seiner Arbeit — Destillations- und Spaltungsprodukte — mögen hier übergangen werden. Später erklärte derselbe Autor (59) die Kaffeegerbsäure für eine gepaarte Verbindung der Gruppe $C_{12}H_6O_5$ mit Formaldehyd. Ein erstes sicheres Resultat erzielte Hlasinetz (60), der nachwies, daß das Spaltprodukt von Kaffeegerbsäure, dem er den Namen Kaffeesäure gibt, die Formel $C_9H_8O_4$ besitzt und eine Dioxyzimtsäure vorstellt. Tiemann und Nagai (61) gelingt dann die Synthese der Kaffeesäure aus Protaktechualdehyd. Griebel (62) wandte sich als letzter den Bestandteilen der Kaffeebohnen zu und stellte fest, daß dieselben zwei Gerbstoffe enthielten, nämlich die Chlorogensäure $C_{17}H_{22}O_{10}$, und die Kaffeegerbsäure $C_{18}H_{24}D_{10}$. Er hält den Gerbstoff für eine methylesterartige Verbindung der Chlorogensäure.

Die Gerbsäure des Maté wurde schon von Rochleder (63) für identisch mit der Kaffeegerbsäure gehalten. Kunz Krause (64) veröffentlichte 1893 ebenfalls eine Arbeit über Maté und behauptete darin, die Gerbsäuren

von Kaffee und Maté seien identisch und würden beide in dieselbe Dioxyzimtsäure gespalten. Reuchlin (65) fand dann 1904, daß die Matégerbsäure der Kaffeegerbsäure zwar außerordentlich nahestehe, jedoch die Formel $C_{17}H_{22}O_{11}$ besitze und auch verschiedene Spaltungs- und Oxydationsprodukte liefere. Über die Konstitution wurde uns nichts näheres mitgeteilt.

Was die Chinagerbsäure betrifft, so reichen die Arbeiten über diese schon bis auf Berzelius (66) zurück. Berzelius gibt eine Vorschrift zu ihrer Isolierung und führt einige Eigenschaften auf, darunter, daß dieser Gerbstoff sich viel schleuniger als Eichengerbstoff an der Luft zersetzt. Eine Analyse scheint Berzelius nicht gemacht zu haben, wenigstens findet sich in seiner Mitteilung keine vor. Robert Schwarz (67) beschäftigt sich dann damit, findet die von Berzelius angegebenen Eigenschaften übereinstimmend und gibt für seinen Gerbstoff die Formel $C_{42}H_{30}O_{35}$, jedoch mit dem Hinzufügen, daß dieser Gerbstoff sich wohl schon teilweise zersetzt habe. Dem unzersetzten Gerbstoffe glaubt er die Formel $C_{14}H_8O_9 + 2\,H_2O$ zuschreiben zu müssen, während nach ihm das Chinarot die Formel $C_{12}H_{14}O_7$ besitzt. Stäbelin und Hofstätter (68) fanden Chinarot identisch mit Kiefernrot und gaben ihm die Formel $C_{28}H_{24}O_{13}$. Rembold (69) spaltete die Chinagerbsäure in Traubenzucker und in ein Chinarot von der Formel $C_{28}H_{22}O_{14}$. Schütt (70), der nunmehr die Chinagerbsäure und das Phlobaphen untersuchte, entschied sich für die Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$, die er dem Chinagerbstoffe gab. Das Chinarot ist nach diesem Autor von der Zusammensetzung $C_{26}H_{29}O_9$. Doch existiert die Chinagerbsäure in ihren Derivaten mit der Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$, was um so unverständlicher ist, als Zucker in dem ursprünglichen Gerbstoffe von der Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$ nur in solch geringer Menge nachweisbar ist, daß dies einer eventuellen Behauptung, der ursprüngliche Gerbstoff besitze Glykosid-

charakter, kaum zur Stütze dienen kann. In der Gerbsäure sind sechs Hydroxylgruppen frei und durch Säurereste ersetzbar, fünf Wasserstoffatome sind durch Brom ersetzbar. Eine Bestimmung der Methoxylgruppen hat Schütt leider nicht ausgeführt.

Ich führte speziell die Arbeiten Schütts etwas ausführlicher an als sämtliche andere, da ich im Gerbstoff des Quebracho colorado einen Körper fand, der sich direkt analog zu Schütts Chinagerbstoff verhielt. Bevor ich nun in den experimentellen Teil meiner Arbeit eintrete, sei es mir gestattet, mich etwas über die Gerbstoffmaterialien Argentiniens, mit spezieller Hervorhebung des Quebracho colorado, zu verbreiten.

Argentinien ist ein Hauptproduktionsgebiet für Gerbhölzer und Gerbrinden. Napp (71) führt nicht weniger als zwanzig verschiedene gerbstoffhaltige Pflanzen auf und gibt davon zugleich den Gerbstoffgehalt an. Allerdings scheinen die Zahlen nicht recht zuverlässig zu sein, denn merkwürdigerweise enthielte nach ihnen das Holz von Quebracho colorado keinen Gerbstoff. Und doch ist eben dieses Holz zur Jetztzeit die gefährlichste Konkurrenz der Eichenschälwaldbesitzer. Dasselbe enthält bis zu 25% Gerbstoff. Auch sonst scheinen mir seine Gerbstoffzahlen sehr niedrig gegriffen zu sein. So weisen zwar nach ihm die Blätter von Quebracho blanco Cordoba einen Gerbstoffgehalt von 27,50% auf, ein ziemlich hoher Gehalt, doch ist in den Rinden von Cebil colorado nur ein Gehalt von 14,4% aufzufinden, der sich bei Behandlung mit Soda auf 15,5% verbessern soll, dadurch, daß der Gerbstoff der Erdalkalisalze löslich wird. Ich halte dies nach meinen Erfahrungen für sehr niedrig. So gingen bei Mangroverinde direkt 40% in Wasserlösung, und davon dürfte wohl der größte Teil Gerbstoff sein. Was den Holzgerbstoff betrifft, so käme nach Napp Cochuchu mit 6,13% an erster Stelle, während doch die Technik gegenwärtig bei Quebracho

colorado mit ca. 25% rechnet. Im übrigen sei auf die hier anliegende betreffende Tabelle verwiesen.

Ich möchte nunmehr näher auf den Quebracho colorado eingehen und eventuelle Anhaltspunkte auch über sonstige außer dem Gerbstoff darin vorkommende Körper geben. Gleichzeitig möchte ich noch kurze Bemerkungen über einige andere Quebrachoarten bringen, sowie die von Schwarz und Schütt über die Bestandteile der Chinarinde, deren Gerbstoff ja nach meinen Untersuchungen dem Quebrachogerbstoff sehr ähnlich ist, gegebenen Veröffentlichungen referieren.

Quebracho colorado, einige andere Cebilarten und Chinarinde, sowie deren Bestandteile.

Der Quebracho colorado, auch Cebil colorado, Acacia cebil, ist in Südamerika, vorzüglich in Argentinien ungeheuer verbreitet. Das Holz ist ein vorzügliches Werkholz und erhielt in neuerer Zeit auch Bedeutung durch seine Verwendung in der Lederindustrie. Das lufttrockene Holz enthält nämlich als Minimum 15—18% Gerbstoff, die Quebrachogerbsäure. Außerdem kommen noch mehrere Prozente Quebrachorot darin vor. Der in den Spalten und Höhlungen des Holzes nicht selten vorgefundene Gummi Quebracho besteht im wesentlichen aus Quebrachogerbstoff. Der betreffende Gummi ist rubinrot, leicht zerreiblich, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol(72). Die Alkohollösung reagiert neutral und gibt mit Bleiacetat einen bräunlichen, flockigen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung, welche auf Zusatz von Alkali violett wird. Bei der Trockendestillation liefert die gelöste Substanz zwischen 100° und 120° Wasser, bei höherer Temperatur Brenzkatechin; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure, beim Schmelzen mit Alkali Protokatechusäure und Phloroglucid. Arata(73) vermutet, der Gerbstoff gehöre zur Klasse der Katechine.

Die Rinde enthält zwei Alkaloide. Das Loxopterygin bildet weiße, amorphe Flocken von der Formel $C_{26}H_{34}N_2O_2$, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin und Aceton, wenig in kaltem Wasser. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt es eine blutrote Färbung, mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe, die auf geringen Molybdänsäurezusatz erst violett, dann blau wird. Beim Erwärmen mit Überchlorsäure gibt es eine braunrote Färbung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 81°, die Zersetzungstemperatur wenig höher, wobei ein an Chinolin erinnerndes Öl übergeht. Es gibt sowohl mit Alkalien als auch mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure Salze, die am besten aus salzsaurer Lösung ausfallen. Es scheint hier einwertig einzutreten.

Das zweite Alkaloid erweist sich in hohem Grade veränderlich, so daß es noch nicht näher untersucht werden konnte. Jedoch läßt sich eine ätherische Lösung davon herstellen (74), die sämtliche den Alkaloiden gemeinschaftlichen Reaktionen gibt.

Was den Gerbstoffgehalt von Cebil colorado betrifft, so wäre hier noch zu erwähnen, daß erfahrungsgemäß die noch nicht zu dick gewordene Rinde der Bäume mittleren Alters den meisten Gerbstoff enthält, während die Benutzung der älteren Rinde nicht zu empfehlen ist. Eine Behauptung, der Standort wirke auf den Gerbstoffgehalt ein, so daß dieser mit der Höhenquote sich steigere, mangelt jedes Beweises.

In Argentinien findet man ferner noch den Quebracho negro, dessen Hülsenfrüchte als Gerbmaterial exportiert werden. Dieselben sollen 20 Prozent Gerbstoff enthalten. Über die Zusammensetzung desselben existiert meines Wissens noch keine Arbeit.

Der Quebracho blanco (Aspidosperma Quebracho Schlechtendahl) existiert in zwei Modifikationen. Die eine findet sich in der Provinz Cordoba, die andere in Salta. Die beiden Arten unterscheiden sich unter anderem durch

ihren Gerbstoffgehalt. Während dieser nämlich bei der in Cordoba vorkommenden Modifikation verschwindend ist, enthalten die Rinde der in Salta wachsenden Art bis 12%, die Blätter sogar bis 27,50% Gerbstoff. Die in Cordoba gefundene Art enthält aber in ihrer Rinde 6 Alkaloide. 1878 wies Fraude (75) darin ein Alkaloid, das Aspidospermin mit der Formel $C_{22}H_{30}N_2O_2$ nach. Weiter wurden gefunden das Aspidospermatin und sein Isomeres, das Aspidosamin, beide mit der Formel $C_{22}H_{28}N_2O_2$, das Hypoquebrachin, formuliert als $C_{21}H_{26}N_2O_2$, das Quebrachin als $C_{21}H_{26}N_2O_3$ und das Quebrachamin, von unbekannter Zusammensetzung.

Was nun die Bestandteile der Chinarinde betrifft, so fand Schwarz (76) darin zwei Basen, Cinchonin und Chinin, und drei Säuren: Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinovasäure, endlich, abgesehen von anderen, unwichtigen Bestandteilen, das Chinarot. Schütt (77) bestätigt diese Angaben im wesentlichen, geht aber auf die Chinasäure und die Chinovasäure nicht näher ein. Wie schon oben bemerkt, hat die Chinagerbsäure nach Schwarz die Formel $C_{12}H_{30}O_{35}$, nach Schütt die Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$. Chinarot hat nach Schwarz die Formel $C_{12}H_7O_7$, nach Schütt die Formel $C_{26}H_{29}O_9$. Der Chinovasäure schreibt Schwarz die Formel $C_{12}H_9O_8$ zu. Mich interessierten hier nur die Zahlen für Chinagerbsäure und Chinarot.

Es sind hier beinahe durchgängig Wahrnehmungen derart zu machen, daß keine zwei Arbeiten, über denselben Gerbstoff publiziert, übereinstimmende Resultate geben. Der Grund hiervon, sowie überhaupt von der mangelhaften Erforschung des Gerbstoffgebietes mag vielleicht auch darin zu suchen sein, daß die Isolierung des Gerbstoffs ungeheure Schwierigkeiten bereitet, und daß die geringste Abweichung von einer Arbeitsmethode wieder ganz andere Resultate bieten kann. Ferner wird man selten in der Lage sein, über eine große Menge völlig reinen Gerbstoffes zu ver-

fügen. Und wenn schon diese beiden Schwierigkeiten überwunden sind, so kommt die nächste Frage: Was ist mit dem Gerbstoff anzufangen, um womöglich einen tieferen Einblick in seine Konstitution zu gewinnen? Man hat einesteils bei den Gerbstoffen große Vorsicht anzuwenden, um sie gegen die Oxydationswirkung der Luft zu schützen – Gerbstofflösungen verschlucken beispielsweise den Luftsauerstoff —, andernteils versagt die Reaktionsfähigkeit dieser Körper dann wieder, wenn man eben hoffte, einen Schritt weiter zum Ziele zu machen. Die gewöhnlichen Methoden, die aus Acethylierung, Benzoylierung, Bromprodukt usw. Schlüsse ziehen, genügen hier keineswegs; aus Oxydations- oder Reduktionsprodukten und dergl. Schlüsse zu ziehen, ist hier unmöglich, da sich solche Produkte nicht gewinnen lassen. Auch die Methylierung versagte bisher, wie schon oben bemerkt.

Vorliegende Arbeit sollte sich näher mit dem Quebrachogerbstoffe, wie er in dem Holze von Quebracho colorado vorkommt, beschäftigen. Doch wurden anschließend noch einige andere Gerbstoffe isoliert und analysiert, sowie Versuche gemacht, um die Konstitution des Tannins zu ermitteln. Es wurden ferner, wo dies angängig war, hauptsächlich in den Tabellen, andere in unserm Laboratorium unter Leitung des verstorbenen Vorstandes Herrn Hofrat Dr. A. Hilger über Gerbstoffe gemachte Arbeiten vergleichsweise herangezogen.

Die Literatur auf dem Gerbstoffgebiete ist ungeheuer, doch findet man bei näherer Beschäftigung damit leider so wenig Positives, daß man von dieser Seite keine Hilfe erwarten darf. Besonders auf den hier behandelten Spezialgebieten sind genaue Arbeiten sehr zu vermissen. Einschlägig erwies sich in der Folge die über Chinagerbstoff existierende Literatur, und hier konnte die Arbeit von B. Schütt wohl am meisten maßgebend sein, da die früheren Arbeiten von Schwarz und anderen schon durch die Art

der Gerbstoffisolierung, wie sich zeigt, auf falschen Wegen gehen.

Arata (78) stellt auf Grund von Elementaranalysen sowohl des Bleisalzes als auch des Gerbstoffes eine Formel $C_{26}H_{27}O_{10}$ für den Quebrachogerbstoff auf, doch ist dieses Resultat aus denselben Gründen wie obige nicht zuverlässig, so daß also, abgesehen von einigen neueren Versuchen, wie M. Nierensteins (79), der aber noch keine Formel aufstellte, und Körner (80) und Petermanns Arbeiten über die Reindarstellung einiger technisch wichtiger Gerbstoffe, nichts in Frage kommt. Die Darstellungsmethode der beiden letzteren besteht darin, daß der heiße Alkoholextrakt wiederholt fraktionierten Fällungen unterzogen wird. Meines Erachtens ist diese Methode, die ja für technische Vergleichsanalysen verschiedener Gerbstoffe, resp. verschiedener Gerbstoffgehalte ihren Zweck vollkommen erfüllt, für eine Isolierung zu wissenschaftlichen Zwecken nicht ganz geeignet. Es werden sich nämlich nicht alle störenden Beimengungen durch dieses Verfahren beseitigen lassen, und tatsächlich deutet der Kohlenstoffgehalt von 63,79 % und Wasserstoffgehalt von 4,81 % auf Verunreinigungen mit Phlobaphen hin, wenngleich die Zahlen mit den von mir später bei einer Regeneration zu besprechenden vollständig übereinstimmen. Doch wird das Produkt, das bei mir bereits das Ergebnis einer Reaktion war, sich nicht mit dem besprochenen decken.

Bei einer Trockendestillation fand Arata (81) Pyrokatechu, doch ist bei der nicht einwandfreien Materialherstellung auch diese Beobachtung nicht maßgebend, ebenso die Resultate einer Alkalischmelze, die Phlorogluein und Protokatechusäure ergaben. Abgesehen davon sind Alkalischmelzen keine sicheren Stützen eines Konstitutionsbeweises.

Reindarstellung des Gerbstoffes von Quebracho colorado.

Bei der Gewinnung von pflanzlichen Produkten kommen zunächst zwei Wege in Betracht. Der eine beruht auf dem Prinzipe, ein Lösungsmittel für die gewünschte Verbindung zu finden, das die Beimengungen unberührt läßt, das also direkt die Substanz extrahiert. Der andere Weg richtet sich darauf, die störenden Beimengungen möglichst zu entfernen, so daß bei einer Schlußextraktion nur mehr der betreffende Körper in Frage kommen kann. Es ist natürlich in beiden Fällen zu überlegen, welche Verbindungen bei einem zu behandelnden Pflanzenteile in Betracht zu ziehen sind.

Die einfachste Methode wäre unstreitig eine Extraktion, die ohne weiteres uns in diesem Falle nur den Gerbstoff isolieren würde. Meine Versuche hatten sich demgemäß zuerst in dieser Richtung zu bewegen. Da ich bei Quebracho colorado als Material Holz hatte, kamen Pektinstoffe, Phlobaphene, Pflanzenfette, event. noch geringe Mengen von Alkaloid in Erwägung, und von diesen Substanzen hatte ich den Gerbstoff abzusondern. Eine Extraktion mit Essigäther, worin der Gerbstoff sehr löslich ist, wäre sehr geeignet, doch sind durch die Lösungsbedingungen der Beimengungen auch hier Fällungen und Fraktionierungen geboten, so daß diese immerhin bei größeren Mengen teure Methode eine wesentliche Arbeitsersparnis nicht im Gefolge hat.

Als allgemein anwendbare Isolierungsmethode für Gerbstoffe wurde von mir die folgende erprobt. Das Material wird, wenn nötig (bei viel Fett und Alkaloid. z. B. Blätter), mit Chloroform erschöpfend extrahiert, dann durch Behandeln mit Wasser und Fällen mit Alkohol, oder umgekehrt, der Gerbstoff entzogen, dieser durch sein Bleisalz und Zerlegung im Schwefelwasserstoffstrome annähernd

rein erhalten und für Analysenzwecke durch absoluten Äther aus einer Lösung in absolutem Alkohol ausgefällt.

Es wurde also geraspeltes Holz von Quebracho colorado mit heißem Wasser vier Tage lang extrahiert, der Extrakt im Vakuum verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und so die Pektinstoffe ausgefällt. Die Lösung wurde wiederum im Vakuum verdampft, zur Trennung von Phlobaphen nochmals in viel Wasser gegossen und aus der wässerigen Lösung dann der Gerbstoff durch Bleiacetat zur Fällung gebracht. Das gerbsaure Blei, das einen graugelben Niederschlag darstellte, der in heißem Wasser etwas löslich ist und an der Luft sich bald rotbraun färbt, wurde zur allenfallsigen Trennung von festgehaltenem Zucker mit viel heißem Wasser gewaschen, in Alkohol suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die alkoholische Gerbstofflösung wurde nun derart zur Trockne gebracht, daß in einem Vakuumapparate unter Zuleitung von Kohlensäure durch eine Siedekapillare bei einer Temperatur von ca. 50° der Alkohol abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde noch einige Zeit über Schwefelsäure im Vakuum gelassen und gepulvert. Er zeigte sich als eine spröde, braune Masse, die gepulvert beinahe farblos, mit einem kleinen Stich ins Braune, ist. Zur Herstellung von Derivaten wurde dieser Gerbstoff direkt verwandt, während für Analysenzwecke eine erneute Lösung in wenig absolutem Alkohol und Eingießen in viel absoluten Äther stattfand. Hierbei schied sich der Gerbstoff wieder in Flocken, die genau wie das vorerwähnte Pulver aussahen, aus, wurde mit absolutem Äther einigemal dekantiert und dann über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf Ton im Vakuum getrocknet. Der nicht ganz trockene oder vom Alkohol nicht freie Gerbstoff ist äußerst empfindlich und verwandelt sich sofort zu einer dunkelbraunen Schmiere, aus der aber wieder Gerbstoff isoliert werden kann.

Gleichzeitig wurden noch zwei andere, etwas variierte Methoden angewandt, die aber dasselbe Prinzip verfolgen, nämlich die Unlöslichkeit der Pektinstoffe in Alkohol, des Phlobaphens in Wasser und die Löslichkeit des Gerbstoffes in beiden Lösungsmitteln auszunützen. Es wurde nämlich eine Extraktion durch kaltes Wasser gemacht, indem das Holz zehn Tage in kaltes Wasser gelegt wurde. Dies hat den Vorteil, daß die Phlobaphene, die sich in heißem gerbstoffhaltigen Wasser ziemlich lösen und dann in der Kälte als schwer filtrierbarer Niederschlag wieder ausscheiden, sehr wenig in Lösung gehen. Der Extrakt wurde in derselben Weise weiterbehandelt, wie oben geschildert.

Eine dritte Herstellungsart für den Gerbstoff, die ebenfalls sehr gut verwendbar ist, wurde durch Extraktion mit Alkohol versucht. In einem Extraktionsapparat der Firma Bitter in Bielefeld wurde das Rohmaterial mit Alkohol behandelt, der Alkohol im Vakuum abdestilliert, in viel Wasser die Phlobaphene ausgefällt und dann die Bleifällung vorgenommen. Die Ausbeuten waren durchweg gut, wenn sie auch nicht entfernt den in der Technik angenommenen Werten von 25—30 % entsprechen konnten.

Die Elementaranalyse des Körpers lieferte folgende Resultate:

0,1670 g Substanz ergab 0,3555 g Kohlensäure und 0,0803 g Wasser, was einem Gehalte von 58,07 % Kohlenstoff und 5,664 % Wasserstoff entspricht.

Weiter lieferten 0,2447 g Substanz an Kohlensäure 0,5227 g, an Wasser 0,1178 g, entsprechend einer prozentualen Zusammensetzung von 58,26 % Kohlenstoff und 5,385 % Wasserstoff.

Die Chinagerbsäure, wie B. Schütt fand, hat die Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$, welche einen Prozentgehalt von 58,24 % C und 5,64 % H verlangt.

Es folgen hier tabellarisch die Werte, wie sie B. Schütt fand, dann die berechneten für die Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$, sowie die gefundenen Zahlen.

	Berechnet:	Gefunden:		B. Schütt:	
%	C 58,24	58,07	58,26	58,17	58,35
%	H 5,64	5,66	5,38	5,73	5,59
%	O 36,12	36,37	36,36	36,10	36,06.

Der Gerbstoff von Quebracho colorado, der also hiernach mit B. Schütts Chinagerbstoff identisch zu sein scheint, ist in Äther und Chloroform unlöslich, und löslich in Alkohol, Wasser, Aceton und Essigäther. Er wirkt stark reduzierend und verwandelt verdünnte Schwefelsäure in schweflige Säure.

Übrigens sei an dieser Stelle noch kurz das Vorkommen eines dem Chinin ähnlichen Alkaloids in der Rinde von Quebracho blanco, der gleichfalls, wie colorado, in Argentinien sich vorfindet, bemerkt.

Die Reaktionen des Gerbstoffes wurden festgestellt wie folgt:

Mit Barytwasser fällt ein violetter Niederschlag aus, der sehr gut zur Identifikation dienen kann, da die Salze der anderen Gerbstoffe mit Baryum alle sehr unterschiedliche Färbungen aufweisen. Vgl. übrigens die tabellarische Übersicht über Gerbstoffreaktionen.

Eiweiß und Leim werden aus der wässerigen Lösung gefällt.

Bleisalze geben eine Fällung.

Eisenchlorid färbt die Gerbstofflösung dunkelgrün.

Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung wird reduziert.

Kalilauge gibt dunkelrote Färbung, die auf Zusatz von Zink und Schwefelsäure wieder verschwindet.

Ammoniak gibt eine ähnliche Färbung wie Kalilauge.

Kalkwasser verhält sich einer Gerbstofflösung gegenüber ähnlich wie Barytwasser.

Ammoniummolybdänat gibt gelbe bis blutrote Färbung, die beim Erwärmen gelb wird.

Kupfersulfat in saurer Lösung wird grün.

Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Bromwasser gibt einen bräunlichen, im Überschusse einen gelben Niederschlag.

Uranylacetat gibt einen roten Niederschlag.

Mit Ferrocyankalium wird die Lösung in der Wärme erst rotbraun, dann dunkelgrün.

Rauchende Salpetersäure gibt einen gelbroten Niederschlag.

Leider teilte B. Schütt nichts über die Reaktionen der Chinagerbsäure mit, so daß ich Vergleiche in dieser Richtung unterlassen mußte.

Eine Herstellung von Salzen wurde sowohl mit Alkali als auch mit Blei, Pyridin und Zinn versucht, doch boten die entstehenden Produkte keine genügenden Garantien für absolute Reinheit, so daß von einer Verwertung derselben Umgang genommen wurde.

Acetylierung des Quebrachogerbstoffes.

Die Acetylierung des Quebrachogerbstoffes wurde in ähnlicher Weise gemacht, wie dies B. Schütt mit Chinagerbstoff ausführte. Eine nochmalige Reinigung des trockenen Gerbstoffes, wie sie B. Schütt mit seiner alkoholischen Gerbsäurelösung vornahm, hielt ich für unnötig, da einerseits der von mir hergestellte Gerbstoff, der in trockenem Zustande völlig haltbar ist, genügende Reinheit aufwies, andererseits auch noch das entstehende Acetylprodukt eine Reinigung gestattete.

Zur Acetylierung wurden 10 g Gerbstoff in 60 g Eisessig gelöst, darauf mit 60 g Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die dadurch erhaltene rote Lösung wurde in viel Wasser eingegossen,

wobei sich ein beinahe weißer Niederschlag in großen Mengen ausschied, der durch einen geringen Zusatz von reiner Kochsalzlösung sich in dichte Flocken ballte. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet und dann wieder in 50 g Essigsäureanhydrid gelöst und 40 Minuten am Rückflußkühler erwärmt. Das nun rein weiße Acetat, das man wieder wie oben durch Wasser abschied, wurde getrocknet, in Aceton gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat gab mit Wasser ein vollkommen weißes Produkt, das sorgfältig gewaschen, auf Ton über Schwefelsäure im Vakuum, dann im Dampfschrank und endlich 2 Stunden lang bei 108° getrocknet wurde. Hierbei nahm das Pulver einen geringen rötlichen Ton an.

Die Acetylquebrachogerbsäure stellt ein stäubendes, weißes Pulver dar, das in Alkohol ziemlich, in Aceton, Essigäther, Eisessig und Acetanhydrid sehr leicht, in Wasser, Äther und Benzol nicht löslich ist. Kalilauge und Ammoniak lösen es zu einem rötlichen Salz. Der Körper kann Brom addieren.

Die Acetylverbindung ist beständig, doch gelang keinerlei Versuch einer Krystallisation.

Ein eigentlicher Schmelzpunkt konnte nicht gefunden werden; die Substanz bräunt sich zwischen 204,5° und 205°.

Schütt fand für seine Acetylverbindung einen Gehalt von 61,20 % C und 4,91 % H.

Meine Elementaranalysen ergaben bei 0,1849 g Substanz 0,4180 g CO_2 und 0,0839 g H_2, also 61,66 % C und 5,064 % H.

Ferner gaben 0,1969 g Substanz 0,4473 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.

C = 61,95 % und H = 4,678 %.

Weiter lieferten 0,1967 g der Verbindung 0,4463 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

C = 61,15 % und H = 5,213 %.

Essigsäurebestimmung.

Die Bestimmung der Acetylgruppen wurde durch Abspaltung der Essigsäure und titrimetrische Bestimmung der überdestillierten Säure erreicht.

Es wurden 0,3674 g Substanz mit ca. 1 g Ätzkali in wenig Wasser erwärmt, bis die Zersetzung vollendet war, im Rundkolben mit syrupförmiger Phosphorsäure angesäuert und nach Versetzen mit Wasser in destilliertes Wasser überdestilliert. Der Zusatz von Wasser und das Abdestillieren wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im Destillate fortgesetzt. Zur größeren Sicherheit wurde zwischen Kolben und Kühler eine Kjedahlkugel eingeschaltet. Die 0,3674 g Substanz verbrauchten 27,5 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, entsprechend einem Gehalte von 32,18% Acetyl. Ferner verbrauchten 0,4815 g Substanz 35,8 ccm Kalilauge, was 31,96% Acetyl ergibt.

Die für Chinaacetylgerbsäure berechneten Zahlen verlangen 31,61% Acetyl.

Die Bestimmung des Molekulargewichts wurde durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmannschen Apparate ausgeführt. Als Lösungsmittel wurden reinstes Phenol und 100% reinste Essigsäure verwendet.

In 10,973 g Phenol bewirkten 0,4838 g Substanz eine Erniedrigung der Erstarrungstemperatur um 0,210°.

Es läßt sich also das Molekulargewicht M aus der Formel

$$M = K \frac{G}{L} \frac{I}{\triangle} \text{ berechnen,}$$

wobei K die Konstante für Phenol (7 200), G die Menge gelöster Substanz, L das Gewicht der angewandten Menge Lösungsmittel und $\triangle$ die Temperaturerniedrigung bezeichnet. Man erhält für unsern Fall:

$$M = 1547.$$

Ferner gaben 0,4483 g Substanz in 18,659 g Eisessig eine Temperaturerniedrigung von 0,060°, was

$$M = 1615 \text{ gibt.}$$

Die Chinaacetylgerbstoffverbindung Schütts hatte das Molekulargewicht 816. Es scheint also die betreffende Verbindung des Quebrachogerbstoffes die verdoppelte Formel zu besitzen. Die Bindung wird eine anhydridartige sein, da bei einer esterartigen der Ausfall einer durch Acetyl ersetzbaren Hydroxylgruppe einen Acetylgehalt von nur 29,19 % verlangen würde.

Die Formel würde lauten:

$$[C_{30}H_{22}O_{11}(CH_3CO)_6]_2 = 1632.$$

Es sind also hier die Verhältniszahlen die gleichen wie bei Chinagerbstoff, was auch in allen anderen Resultaten hervortritt.

Regeneration des Gerbstoffes aus der Di-α-exaacetylverbindung.

Schütt gibt folgendes Verfahren zur Regeneration des Gerbstoffes aus der Acetylverbindung an.

Das Acetat wird mit Kalilauge verseift, angesäuert und mit Essigäther erschöpft. Der Essigäther wird mit Wasser behandelt, um die Säure zu entfernen, und im Kohlensäurestrom eingedampft.

Ich arbeitete im wesentlichen nach dieser Methode, nahm jedoch die Verdampfung im Vakuum vor und trocknete noch 1 Stunde bei 105°. Das so erhaltene Produkt stellt ein braunes Pulver dar, dessen Löslichkeit in Wasser schwerer ist als die des ursprünglichen Gerbstoffes.

0,2617 g Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0,5846 g CO_2 und 0,1287 g H_2O.

C = 60,92 % und H = 5,501 %.

Weiter gaben 0,1800 g Substanz 0,4069 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.

C = 61,65 % und H = 6,252 %.

Es entsteht also hier kein einheitliches Produkt von der Formel $(C_{30}H_{28}O_{11})_2$, das 63,83 % C und 4,96 % H

verlangen würde. Vielleicht haben bereits unter dem Einflusse der Kalilauge Spaltungen stattgefunden. Doch erscheint es sonderbar, daß bei einem in der Folge zu besprechenden Reduktionsversuche ein Körper erhalten wurde, dessen Aussehen und Zusammensetzung genau die hier geforderten Bedingungen erfüllt.

Benzoylierung des Quebrachogerbstoffes.

Die Benzoylierung wurde zuerst nach den Angaben Schütts versucht, wobei dessen Resultate bestätigt werden konnten. Doch zeigten sich größere Mengen von Verunreinigungen, so daß nach einer Methode gesucht wurde, die sogleich ein sehr reines Produkt lieferte.

Es wurden zu diesem Zwecke 10 g Gerbstoff in 40 g Pyridin gelöst und dann mit einem großen Überschusse von Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung wurde 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das Benzoat durch Eingießen in Wasser als weißer Niederschlag gefällt.

Zur Entfernung der Benzoësäure wurde zuerst einige Male mit Wasser ausgekocht, dann statt Wasser Alkohol genommen und schließlich durch dreimaliges Lösen in Aceton und Fällen in viel Äther gereinigt. Der Niederschlag wurde nochmals in Aceton gelöst, durch Wasser gefällt, abfiltriert und über Schwefelsäure im Vakuum auf Ton getrocknet.

Das so hergestellte Benzoat bildet ein weißes, stäubendes Pulver, löslich in Aceton, Benzol, wenig löslich in Alkohol und Äther. Es wurde noch 2 Stunden bei 108° getrocknet.

Krystallisationsversuche waren vergeblich. Die Substanz bräunt sich bei 200° und schwärzt sich bei 215°.

Die Elementaranalyse lieferte die Resultate wie folgt:
0,2225 g Substanz gaben 0,5962 g CO_2 und 0,0822 g H_2O

$$C = 73{,}07\,\% \text{ und } H = 4{,}130\,\%$$

0,2518 g Substanz gaben 0,6733 g CO_2 und 0,0972 g H_2O

C = 72,93 % und H = 4,318 %

Die Hexabenzoylverbindung Schütts verlangt 72,73 % C und 4,38 % H.

Das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung in reinstem Benzol war:

Menge der gelösten Substanz: 0,4013 g
Menge des Lösungsmittels: 11,896 g
Gefrierpunkterniedrigung: 0,075°

Das Molekulargewicht beträgt hiernach 2295.

Eine weitere Bestimmung hatte bei 0,3426 g Substanz und 14,308 g Benzol eine Erniedrigung der Gefriertemperatur um 0,045° zur Folge, was ein Molekulargewicht von 2362 ergibt. Die Formel $[C_{30}H_{22}O_{11}(C_6H_5CO)_6]_2$ verlangt das Molekulargewicht 2376.

Bromierung des Quebrachogerbstoffes.

Die Bromierung des Quebrachogerbstoffes ist verhältnismäßig einfach, da schon durch Bromwasser der bromierte Körper aus wässriger Lösung ausgefällt wird. Schwierigkeiten macht dagegen die Isolierung und Trocknung des Bromkörpers, der zwar unter Wasser beständig, sonst aber gegen Feuchtigkeit, Luft und Licht äußerst empfindlich ist und durch mechanisch anhaftendes Brom noch erheblich in seiner Empfindlichkeit verstärkt wird.

Ich stellte zuerst ein Bromprodukt her, indem ich die wässrige Gerbstofflösung mit Bromwasser versetzte. Es scheidet sich dann ein brauner Körper ab, der durch mehr Brom seine Farbe bis zur endlichen Beibehaltung einer Gelbbraunfärbung ändert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei trat eine auffallende Dunkelfärbung ein, die vermuten ließ, daß durch Wegtritt von Brom wieder eine niedrigere Bromierungsstufe erreicht würde. Es wurden

dann von diesem Körper zwei Brombestimmungen nach Carius gemacht. Hierbei gaben 0,2227 g Substanz 0,2869 g Bromsilber.

$$Br = 55{,}01\,\%$$

ferner lieferten 0,1837 g Substanz 0,2397 g Bromsilber.

$$Br = 55{,}53\,\%$$

Schütt stellt die Forderung von 41,71 % Brom für eine Pentabromchinagerbsäure auf.

Es wurden nun, da das vorliegende Bromprodukt keine Garantien für eine Höchstbelastung mit Halogen bieten konnte, in die Herstellungsmethode einige Änderungen eingeführt. Die Fällung wurde auch diesmal aus wässriger Lösung durch Bromwasser erzielt, doch wurde etwas freies Brom zugegeben und mit der Lösung geschüttelt. Der Niederschlag wurde absitzen gelassen, dann mit Wasser dekantiert und endlich mit Schwefelkohlenstoff unterschichtet und einen Tag stehen gelassen. Dabei läßt sich durch den Geruch die Bildung von etwas Bromoform wahrnehmen. Der Schwefelkohlenstoff wird dann erneuert und schließlich die ganze Flüssigkeit samt Niederschlag in einer Kohlensäureatmosphäre bei gedämpftem Lichte abgesaugt. Es wird dies dadurch erreicht, daß die Flüssigkeit zunächst in einen mit dreifach durchbohrtem Kautschuckstopfen versehenen Kolben gebracht wird, dessen eine Verbindung in einen mit Asbest beschickten Vorstoß mündet, während die andere vorerst noch geschlossen ist und mit einem Kohlensäureapparat zusammenhängt. Die Flüssigkeit wird zuerst in den Kolben, der mit Kohlensäure gefüllt war, gesaugt; dann schließt man diese Saugverbindung und öffnet den Hahn des Kohlensäureapparates. Zum Schlusse saugt man größere Mengen Schwefelkohlenstoff in den Apparat, um so den Niederschlag auf dem Vorstoß sowohl von überschüssigem Brom als auch etwa ausgeschiedenem Schwefel zu reinigen. Der Schwefelkohlenstoff wird durch reichliche Mengen Äther verdrängt, der Bromkörper in dünner Schicht

auf Ton gebracht und über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Der so hergestellte Körper zeigt eine hellbraune, fast gelbe Färbung, schmilzt nicht, sondern verkohlt, ist in Alkohol und Aceton leicht, in Äther schwerer löslich und setzt schon durch seinen leichten Zerfall allen Bestrebungen, ihn zu krystallisieren, energischen Widerstand entgegen. Übrigens fällt er aus Alkohol- und Acetonlösung durch Wasser wieder aus.

0,2386 g wurden im offenen Rohre mit Kalziumoxyd geglüht, dann der Kalk im Kolben gelöscht, mit Salpetersäure gelöst und zur Trennung von abgeschiedener Kohle filtriert. Im Filtrat wurde mit Silbernitrat das Brom gefällt und im Neubauertiegel gewogen. Die Menge Bromsilber betrug 0,3176.

$$Br = 56{,}64\,\%.$$

Ferner wurden 0,3473 g ebenso behandelt, doch das Filtrat von der Kohle mit 40 ccm $^1/_{10}$ normal Silberlösung versetzt und mit $^1/_{10}$ normal Rhodanammoniumlösung titriert. Der Verbrauch an Silber war 24,5 ccm.

$$Br = 56{,}41\,\%$$

Nun gilt folgendes:

$$\frac{C_{30}H_{28}O_{11} - x.H + x.Br}{x.Br} = \frac{100}{56{,}64}$$

x ist der gesuchte Index von Brom für die Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$.

Es berechnet sich dann x = 9,06.

Die Formel für unsere Bromverbindung ist also dann $[C_{30}H_{19}O_{11}Br_9]_2$.

Wir können annehmen, daß hier wahrscheinlich 9 am Kerne sitzende H-Atome substituiert sind.

Methoxylbestimmung im Quebrachogerbstoff.

Die Methoxylbestimmung wurde in einem Apparate nach Decker, den ich von der Firma Kähler & Martini

in Berlin bezog, ausgeführt. Die Methylgruppen wurden mit Jodwasserstoffsäure abgespalten, das entstandene Jodmethyl in alkoholische Silberlösung geleitet und nach dem Verdünnen mit Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure und Kochen das Jodsilber im Neubauertiegel gewogen.

0,1236 g Gerbstoff gaben 0,0476 g Jodsilber, die 7,054% Methoxyl entsprechen.

Nun sei der Index von Methoxyl mit x bezeichnet, dann gilt folgende Gleichung:

$$\frac{100}{7{,}054} = \frac{C_{43}H_{50}O_{20}}{x : O\,CH_3};$$

$x = 2{,}016$.

Wird dieser Wert in die Formel des ursprünglichen Gerbstoffs eingeführt, so ergibt sich:

$$[C_{41}H_{44}O_{18}(O\,CH_3)_2]_2.$$

In dieser Formel sind neun Wasserstoffatome, auf die einfache Formel berechnet, durch Brom ersetzbar, sechs Hydroxylgruppen durch Benzoyl und Acetyl nachweisbar. Daß hierbei eine Veränderung des Gerbstoffmoleküls bemerkbar ist, wurde schon in den betreffenden Kapiteln erwähnt. Über das Wesen dieser Veränderung sollen weiter unten, nach Abschluß der experimentellen Versuche mit Quebrachogerbstoff, noch Erläuterungen gebracht werden.

Das Formaldehydprodukt des Quebrachogerbstoffes.

Von Tannin und anderen Gerbstoffen wurden Kondensationsprodukte mit Formaldehyd dargestellt, die allerdings hauptsächlich pharmazeutischen Zwecken dienten. Es war nun von Interesse, zu sehen, wie sich der Quebrachogerbstoff gegen die Einwirkung von Formaldehyd verhalten würde.

Die wässerige Gerbstofflösung wurde mit wässeriger Formaldehydlösung und einer genügenden Menge konzen-

trierter Salzsäure versetzt. Es schied sich schon bald ein Körper von brauner Färbung aus, der aber noch nicht einheitlich zu sein schien, sich in Alkohol und Aceton löste und beim Eingießen in Wasser wieder in Flocken abschied.

Das Gemenge wurde unter öfterer Zugabe von Formaldehydwasser und Salzsäure zwei Tage lang sich selbst überlassen. Innerhalb dieser Zeit hatte sich ein schön dunkelrot gefärbter Niederschlag ausgeschieden, der abgesaugt und gewaschen wurde. Da ein Lösungsmittel für den Körper nicht gefunden wurde, derselbe vielmehr sogar gegen konzentrierte Schwefelsäure sehr beständig ist, wurde zu seiner Reinigung in folgender Weise verfahren.

Der getrocknete pulverförmige Körper wurde am Rückflußkühler 30 Minuten lang mit Wasser gekocht, dann heiß filtriert. Diese Operation wurde dann noch zweimal wiederholt, darauf der Niederschlag abgesaugt und im Dampfschranke und weiter bei 108° im Lufttrockenschranke getrocknet. Er stellt sich dann als ein schön rot gefärbtes, sehr beständiges Pulver dar, das wegen seiner totalen Unlöslichkeit wenig reaktionsfähig ist.

Bei der Elementaranalyse ergaben 0,1968 g Substanz 0,4413 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.

$$C = 61{,}15\,\% \text{ und } H = 5{,}604\,\%.$$

Ferner lieferten 0,3205 g Substanz 0,7154 g CO_2 und 0,1599 g H_2O.

$$C = 60{,}88\,\% \text{ und } H = 5{,}581\,\%.$$

Ob dieser Körper ein einheitliches Produkt ist, läßt sich schwer sagen. Denkt man sich eine Bildung von ihm durch die Bindung zweier Gerbstoffkomplexe an Methylen geschehen, so würde der ursprüngliche Gerbstoff von der Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$ in Reaktion treten müssen. Eine Formel: $(C_{43}H_{49}O_{20})_2 = CH_2$ würde dem obigen Resultate am nächsten kommen: $2C_{43}H_{50}O_{20} + CH_2O = (C_{43}H_{49}O_{20})_2 = CH_2 + H_2O$. Doch befriedigt auch sie nicht ganz.

Das abweichende Resultat wird vielleicht durch eine Spaltung bedingt, jedenfalls aber durch die unvollkommene Reinigung nicht verbessert.

Reduktionsversuche mit dem Quebrachogerbstoffe.

Die Versuche, die auf eine Spaltung des Moleküls durch Reduktion abzielten, ließen keinen neuen Einblick in die Natur des Gerbstoffmoleküls tun. Der Gerbstoff setzte allen diesbezüglichen Versuchen energischen Widerstand entgegen.

Es wurden verschiedene Destillationen mit Zinkstaub gemacht, wobei eine gelbe Flüssigkeit überdestillierte, in der sich Guajakol nachweisen ließ. Der Rückstand wurde mit Essigäther ausgezogen, was aber keinen Erfolg hatte. Ebenso verlief eine Behandlung mit Äther. Unser Gerbstoff fängt sofort an, sich unter reichlicher Kohleabscheidung zu zersetzen, und ist daher wenig für derartige Versuche geeignet.

Ein nicht uninteressantes Resultat förderte ein zweiter Reduktionsversuch zutage.

Es wurde die wässerige Gerbstofflösung mit einem großen Überschuß von 5% Natriumamalgam versetzt, nach Schluß der Reaktion mit Phosphorsäure angesäuert und mit Essigäther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Beim Ansäuern mit Phosphorsäure fiel aus der vorher roten Lösung ein hellbrauner Niederschlag aus, der sich wieder allmählich löste und in Essigäther sofort in Lösung ging. Der Essigäther wurde im Scheidetrichter mit Wasser behandelt, um die Säure zu entfernen, mit Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum verdampft. Es hinterblieb ein braun gefärbter Rückstand, der Leim fällte, Eisenchlorid grün färbte und in Wasser etwas schwerer löslich war als der ursprüngliche Gerbstoff.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz = 0,4327 g
CO_2 = 1,0195 g
H_2O = 0,1931 g
C = 63,61 % und H = 4,992 %.

Weiter:

Angewandte Substanz = 0,2053 g
CO_2 = 0,4771 g
H_2O = 0,0921 g
C = 63,38 % und H = 5,018 %.

Vergleicht man nun diese Zahlen mit den von B. Schütt für den aus der Acetylverbindung der Chinagerbsäure regenerierten Gerbstoff gefundenen, so ergibt sich folgendes:

B. Schütt.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_{11}$:	Gefunden:
63,83 % C	63,61 % C und 63,38 % C
4,96 % H	4,992 % H und 5,018 % H
31,21 % O	31,398 % O und 31,602 % O.

Unser Körper erfüllt also mit genügender Annäherung die Bedingungen, welche die Formel $(C_{30}H_{28}O_{11})_2$ stellt.

Eine weitere Einwirkung ließ sich durch Natriumamalgam nicht erzielen.

Hydrolyse des Gerbstoffes von Quebracho.

Ausgehend von der Annahme, vielleicht durch Hydrolyse dem Körper näher beizukommen, wurden in dieser Richtung verschiedene Versuche unternommen.

Der Gerbstoff wurde mit 10 % Kalilauge im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 160° erhitzt. Darauf wurde angesäuert und mit Essigäther und Äther ausgeschüttelt. Das Ergebnis war vollständig unbefriedigend, da sich nicht ein einziges Zersetzungprodukt nachweisen ließ.

Es wurde nun unter denselben Bedingungen mit 10% Schwefelsäure gearbeitet. Doch war auch dieser Versuch erfolglos, da in kürzester Zeit die Schwefelsäure den Gerbstoff vollständig zerstörte, so daß nur Kohle zurückblieb und sich nichts anderes nachweisen ließ.

Nun wurden 10 g Gerbstoff in 100 ccm 20% Kalilauge gelöst und 8 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Darauf wurde angesäuert und mit Essigäther und darauf mit Äther ausgeschüttelt. In den Essigäther ging eine braune Substanz, anscheinend der bei der Behandlung mit Natriumanalgam erhaltene Gerbstoff. Ein krystallisierendes Spaltprodukt konnte nicht isoliert werden.

Ferner wurden 10 g Gerbstoff mit 100 ccm 20% Salzsäure ebenfalls am Rückflußkühler 8 Stunden lang erhitzt. Hier tritt die Bildung von Phlobaphen ein, welches teilweise noch weiterer Zerstörung unterliegt. Auch hier wurde das Bemühen, durch Ausziehen mit Äther und Essigäther krystallisierende Produkte zu erhalten, von keinem Erfolge gekrönt.

Die Spaltung durch Hydrolyse verlief also durchaus unbefriedigend.

Oxydation des Quebrachogerbstoffes.

Der Gerbstoff von Quebracho setzte dem Versuche einer Oxydation einen noch heftigeren Widerstand entgegen, als dies Schütt für seinen Chinagerbstoff angab. Es traten hier zwei Möglichkeiten auf. Bei einer schwächeren Oxydation läßt sich als Endprodukt nur das Phlobaphen erhalten, während andrerseits eine stärkere Oxydation sogleich die organische Substanz zerstört.

Es wurden Versuche mit 10% Wasserstoffsuperoxyd, mit Kaliumpermanganat und mit Kalziumpermanganat unternommen.

Zur Ausführung des Versuches mit Wasserstoffsuperoxyd wurde die wässrige Gerbstofflösung unter steter Zugabe von neuem Wasserstoffsuperoxyd eine Stunde lang erhitzt. Nach kurzer Zeit schieden sich phlobaphenartige Stoffe aus, während eine andere Oxydationswirkung weder mit Äther noch mit Essigäther nachzuweisen war.

Dann wurde die Oxydation durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung versucht. Auf tropfenweisen Zusatz des Oxydationsmittels schied sich in der Wärme Phlobaphen aus, das durch weitere Oxydation vollständig zerstört wurde, ohne ein Resultat zu liefern.

Ebenso verlief die Oxydation mit Kalziumpermanganat.

Es setzt also hier, wie auch in der Natur, die Beständigkeit des Phlobaphens der Oxydation Schranken, die nur mit der Zerstörung der organischen Substanz niedergelegt werden können. Natürlich ist uns dann die Lösung der Aufgabe, die der Oxydation zufallen sollte, unmöglich gemacht.

Trockendestillation des Quebrachogerbstoffs.

Eine Trockendestillation wurde zu wiederholten Malen ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde der Gerbstoff in einer kleinen Retorte mit schwacher Flamme erhitzt. Während sich der Rückstand in Kohle verwandelte, gingen weiße Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einer kleinen Menge gelber Flüssigkeit von kreosotartigem Geruche verdichtete.

Der Hauptbestandteil dieser Flüssigkeit, die auch bei der Zinkstaubdestillation erhalten wurde, scheint Guajakol zu sein, was ja durch den Nachweis der Methoxylgruppen im Gerbstoffe gestützt wird.

Einen weitereren Aufschluß über die Konstitution vermochte auch dieser Versuch nicht zu geben.

Ergebnisse der Untersuchung des Quebracho-gerbstoffes.

Die Resultate sprechen für eine Formel, die das Doppelte des Chinagerbstoffes ausmacht. Der Gerbstoff addiert 9 Brom, verbindet sich sowohl mit 6 Acethyl- als auch Benzoylgruppen und enthält 2 Methoylgruppen. Aus der Molekulargewichtsbestimmung und dem Acetylgehalte wird eine anhydridartige Bindung zweier Chinagerbsäurekomplexe geschlossen.

Merkwürdig ist der Umstand, daß uns der ursprüngliche Gerbstoff $[C_{43}H_{50}O_{20}]_2$ in seinen Derivaten als ein Körper entgegentritt, dem die Formel $(C_{30}H_{28}O_{11})_2$ zukommt. Frühere Arbeiten sprechen die Vermutung einer Zuckerabspaltung aus, können jedoch hierfür keinen Beweis erbringen, wenngleich das Vorkommen des Gerbstoffes in der Pflanze als Glykosid ziemlich nahe liegt.

Es lassen sich zu diesem Kapitel noch verschiedene Hypothesen aufstellen, der Beweis kann jedoch für keine derselben geführt werden.

Die eine Annahme ginge dahin, die Veränderung des Körpers durch Wasserabspaltung zu erklären. Man könnte dann von einer Verringerung der Kohlenstoffatome im Gerbstoffmoleküle absehen und nur eine Dehydration in den Bereich der Möglichkeiten ziehen. Die Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$, der die Analysenzahlen entsprechen, verlangt bei einer prozentualen Heraufsetzung auf $C_{43}H_xO_y$ den Wert $C_{43}H_{40}O_{15,7}$. Die Wasserabspaltung würde dann vier oder fünf Moleküle betragen, und der Mangel an genauen Analysenwerten könnte durch eine schwer zu beseitigende Vermengung erklärt werden.

Für die Annahme, die auf einem ursprünglichen Körper von der einheitlichen Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$ fußt, spricht der Umstand, daß weder ein anderer Körper bei der Herstellung der Derivate isoliert, noch überhaupt bemerkt werden

konnte. Die Erlangung der Verbindung $C_{30}H_{28}O_{11}$ durch die Behandlung des ursprünglichen Gerbstoffes mit Natriumamalgam — wobei wohl kaum eine Reduktion, sondern eher eine Hydrolyse durch das entstehende NaOH eingetreten sein dürfte — spricht gegen diese Annahme.

Ist, nach einer weiteren Annahme, der ursprüngliche Gerbstoff $C_{43}H_{50}O_{20}$ wirklich in den Komplex $C_{30}H_{28}O_{11}$ übergegangen, so wurde irgendwie der Komplex $C_{13}H_{22}O_9$ abgespalten.

Nun wurde, wie bereits bemerkt, kein derartiger Körper isoliert. Dieser Umstand ließe sich aber darin suchen, das eben nach den angewandten Methoden nur der Körper von der Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$ isoliert werden kann, sei es, daß die Verbindung, die aus dem Komplexe $C_{13}H_{22}O_9$ hervorgeht, sich zersetzt, oder sonstige Schwierigkeiten bei dem Versuche sie zu isolieren bietet. Die Annahme einer Hydrolyse durch Natriumamalgam spräche nicht gegen diese Ausführung.

Nach einer dritten Hypothese könnte man den ursprünglichen Gerbstoff überhaupt nicht für ein einheitliches Ganzes ansehen. Nach dieser wären mindestens zwei Körper vorhanden, von denen nur der mit der Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$ durch seine Derivate und durch die Behandlung mit dem aus Natriumamalgam entstehenden NaOH isolierbar ist. Ein Beweis für diese merkwürdige Veränderung des ursprünglichen Gerbstoffes kann weder in dem einen noch in dem andern Sinne erbracht werden.

Herstellung und Analyse des Quebrachorots.

Bei der Reindarstellung des Quebrachogerbstoffes aus dem alkoholischen Extrakte des Holzes fiel beim Eingießen in viel Wasser ein rotbraun gefärbtes Produkt aus, das mehr oder minder reine Phlobaphen des Gerbstoffes. Phlobaphene sind die ersten Oxydationsprodukte des Gerb-

stoffes, sowohl in der Natur, als auch im Laboratorium. Es sind ziemlich beständige Körper, die aber wohl kaum eine einheitliche Zusammensetzung aufweisen dürften.

Die Reinigung geschah folgendermaßen. Der Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und mit viel Tierkohle am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Filtrat durch Eingießen in Wasser gefällt, abgesaugt und zuerst über Schwefelsäure auf Ton, dann zwei Stunden lang bei 108° getrocknet.

Das so erhaltene Produkt erscheint als hellbraunes Pulver, löslich in Alkohol, Aceton und etwas in gerbsäurehaltigem Wasser.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz: 0,1724
CO_2: 0,3909
H_2O: 0,0889
C = 61,84 % und H = 5,773 %.

Angewandte Substanz: 0,2071
CO_2: 0,4748
H_2O: 0,1002
C = 62,53 % und H = 5,412 %.

Schütt gibt dem Chinarot die Formel $C_{26}H_{29}O_9$, welche 64,63 % C und 5,98 % H verlangt. $C_{26}H_{29}O_9$ kann übrigens nur von der verdoppelten Formel angenommen werden, da bei der $_4$-Wertigkeit des C keine ungerade Zahl von H-Atomen in einer Substanz mit C, H und O vorhanden sein kann. Doch wurden von Schütt keine auf diese Zahlen genau übereinstimmende Analysenresultate erhalten, sondern die Schwankung darin brachte ihn auf die Vermutung, er habe in dem Chinarot keinen einheitlichen Körper vor sich.

Berechnet man aus den beiden Analysen für C den Durchschnittswert mit 62,16 % und für H = 5,59, so ergibt das eine Formel: $C_{26}H_{28}O_{10}$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{28}O_{10}$		
62,40 % C	61,84 % C	62,53 % C
5,60 % H	5,77 % H	5,41 % H
32,00 % O.	32,39 % O	32,06 % O

Es unterscheidet sich also das vorliegende Phlobaphen vom Chinarot durch den Mehrgehalt an O und H.-ausfall

Schütt Chinarot:	Quebrachorot:
$(C_{26}H_{29}O_9)_2$	$C_{26}H_{28}O_{10}$
64,63 % C	62,40 % C
5,98 % H	5,60 % H
29,39 % O	32,00 % O.

Weitere Versuche mit dem Quebrachorot wurden nicht unternommen, sondern ich wandte mich nun der Reindarstellung und Elementaranalyse einiger neuer Gerbstoffe zu, die ich dann mit schon bekannten verglich, um vielleicht so einige Anhaltspunkte über ihre vermutliche Zusammensetzung zu erhalten.

Der Gerbstoff der Malettorinde, seine Reindarstellung, Eigenschaften und Elementaranalyse.

Unter dem Namen Malett- oder Malettorinde wird ein Gerbmaterial auf den Markt gebracht, das sowohl durch Preis wie auch Güte und Gerbstoffgehalt dem Quebrachoholze ebenbürtig ist und sich bereits in der Technik eingebürgert hat.

Zur Isolierung des Gerbstoffes wurde die Rinde fein gepulvert und im Soxlethapparat erschöpfend mit 96 % Alkohol extrahiert. Der Extrakt wurde beinahe zur Syrupdicke verdampft und zur Ausscheidung des Phlobaphens in Wasser eingegossen. Die Klärung der wässerigen

Lösung erfolgte in der Schüttelmaschine mit spanischer Erde. Die klare Flüssigkeit wurde wieder, wie zuvor der alkoholische Extrakt, im Vakuum verdampft, mit neutralem Bleiacetat gefällt, und dann das Bleiacetat mit heißem Wasser gewaschen. Das Bleisalz der Gerbsäure wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die so gewonnene alkoholische Gerbstofflösung, ebenso wie bei Quebracho, im Vakuumapparate unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde gepulvert, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und durch langsames Eintragen in viel absoluten Äther gefällt, mit Äther absolut. gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der so erhaltene Gerbstoff hat genau das Aussehen des Quebrachogerbstoffes, sowie dessen Eigenschaften.

Leim- und Eiweißlösung wird gefällt.

Eisenchlorid erzeugt grüne Färbung.

Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reduziert.

Bleiacetat gibt ein gelbgraues Salz.

Kalilauge, sowie Ammoniak geben rotbraune Färbung.

Barytwasser gibt einen violetten Niederschlag, ebenso Kalkwasser.

Kupfersulfat in saurer Lösung wird gelbgrün gefärbt, Fehlingsche Lösung schwach reduziert.

Bromwasser fällt einen braunen, im Überschuß zugegeben, einen gelben Niederschlag.

Uranylacetat gibt rote Fällung.

Rauchende Salpetersäure gibt gelbrote Fällung.

Ammoniummolybdänat gibt gelbrote Färbung.

Ferricyankaliumlösung färbt sich in der Wärme unter Cyanentwicklung zuerst rotbraun, dann dunkelgrün.

Vergleicht man auf beigefügter Tabelle die Reaktionen der Malettogerbsäure mit denen von Quebrachogerbstoff,

so findet man vollständige Übereinstimmung der beiden Gerbstoffe.

Es mögen nun die Resultate der Elementaranalyse hier Platz finden.

Angewandte Substanz: 0,1382
CO_2: 0,2961
H_2O: 0,0701
C = 58,53 % und H = 5,690 %.

Angewandte Substanz: 0,1500
CO_2: 0,3190
H_2O: 0,0748
C = 58,01 % und H = 5,578 %.

Für eine Formel $[C_{43}H_{50}O_{20}]_2$, die dem Quebrachogerbstoff zugeschrieben wurde, stellt sich folgendes Resultat heraus.

Chinagerbstoff und Quebrachogerbstoff:	Malettogerbstoff Gefunden:	
C = 58,24 %	C = 58,53 %	C = 58,01 %
H = 5,64 %	H = 5,690 %	H = 5,578 %
O = 36,12 %	O = 35,78 %	O = 36,412 %.

Auf Grund der vorstehenden Wahrnehmungen wird man die Behauptung aufstellen dürfen, daß der Gerbstoff, welcher sich in der Malettorinde vorfindet, mit dem Gerbstoffe der Chinarinde und des Quebrachoholzes identisch ist.

Über die Größe seines Moleküls werden noch spätere Arbeiten Aufschluß zu geben haben.

Der Gerbstoff des schwarzen Tees.

Bei der Darstellung des Teegerbstoffes handelte es sich darum, zuerst das Chlorophyll und die Alkaloide wegzuschaffen.

Zu diesem Zwecke wurde der Tee zuerst mit Chloroform erschöpfend im Bitterschen Apparate extrahiert,

dann getrocknet und dann nachfolgenden Versuchen unterworfen.

Der Gerbstoff wurde durch Extraktion mit Alkohol entzogen, der Alkohol im Vakuum verdampft, der syrupartige Rückstand in Wasser gegossen und so die Phlobaphene gefällt. Nach der Klärung mit spanischer Erde wurde im Vakuum verdampft, mit Alkohol aufgenommen, und mit Bleiacetat der Gerbstoff zur Fällung gebracht. Das Bleisalz wurde mit heißem Wasser gewaschen, in Alkohol suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Gerbsäurelösung wie sonst zur Trockne gebracht, in absolutem Alkohol aufgenommen und mit absolutem Äther gefällt. Der wie gewöhnlich getrocknete Körper sieht ähnlich wie Quebracho- und Malettogerbstoff, beinahe weiß mit einer etwas bräunlichen Tönung aus.

Er fällt in wässeriger Lösung Leim und Eiweiß, grünt Eisenchlorid, gibt hellgelbes Bleisalz und braunes Kalk- und Barytsalz. Mit Kaliumferricyanid gibt er beim Erwärmen eine intensiv grüne Färbung.

0,2013 g Substanz gaben 0,4029 g CO_2 und 0,0909 g H_2O.

$$C = 54{,}6\,\% \text{ und } H = 5{,}05\,\%.$$

Die Formel $C_9H_{10}O_5$ und ihre Polymerien verlangen wie folgt:

$C_9H_{10}O_5$	Teegerbstoff
Berechnet:	Erhalten:
$C = 54{,}55\,\%$	$C = 54{,}6\,\%$
$H = 5{,}05\,\%$	$H = 5{,}05\,\%$
$O = 40{,}40\,\%$	$O = 40{,}35\,\%$.

Es wurde bei Tee noch eine andere Methode zur Gerbstoffgewinnung versucht, indem der alkoholische Extrakt direkt im Vakuum verdampft, der Rückstand wieder in wenig absolutem Alkohol gelöst und zur Ätherfällung gebracht wurde. Das ausfallende Produkt zeigte Aussehen

und Reaktionen des nach der obigen Methode hergestellten Gerbstoffes.

Eine merkwürdige Differenz fand sich jedoch in der Elementaranalyse. Von dem in der hier schon öfter dargelegten Weise getrockneten Körper gaben:

0,1974 g Substanz 0,3416 g CO_2 und 0,1025 g H_2O.
C = 47,2 % und H = 5,8 %.

0,2075 g Substanz gaben 0,3532 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.
C = 46,2 % und H = 5,3 %.

Nimmt man den Durchschnittswert der beiden Analysen, so ergibt sich die Formel:

$C_{13}H_{19}O_{10}$

Berechnet:	Gefunden:	
C = 46,57 %;	C = 46,2 %;	C = 47,2 %
H = 5,67 %;	H = 5,3 %;	H = 5,8 %
O = 47,96 %;	O = 48,5 %;	O = 47,0 %.

Falls der zuletzt analysierte Teergerbstoff wirklich ein einheitliches Reinprodukt ist, liegt die Vermutung nahe, ob nicht auch beim Tee eine Parallele mit Kaffee zu ziehen wäre, bei welchem auch eine Gerbsäure von der Formel $C_{18}H_{24}O_{10}$ neben einer Chlorogensäure der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ isoliert werden konnte. Vgl. C. Griebel: Über den Kaffeegerbstoff.

Der Gerbstoff von Sumach.

Löwe kam seinerzeit bei einer Arbeit über den Gerbstoff des Sumach zu der Ansicht, daß derselbe mit Tannin identisch sei. Es war mir von Interesse zu erfahren, ob der Gerbstoff, nach der von mir angewandten Methode isoliert, die von Löwe angenommenen Bedingungen erfülle.

Zunächst wurden auch bei Sumach Fette und Chlorophyll durch Chloroform entfernt, dann entweder mit Alkohol oder mit Methylalkohol, was beides denselben Effekt erzielt,

der Gerbstoff extrahiert, durch Verdampfen des Alkohols im Vakuum und Eingießen in Wasser die Farbstoffe gefällt, in bekannter Weise auf dem Umwege der Bleifällung und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff der Gerbstoff gewonnen, und dieser durch die Ätherfällung und sonst geübte Trocknungsmethode rein erhalten. Dieses Produkt wurde dann noch im Dampfschranke einige Stunden getrocknet und stellte sich nun als ein beinahe farbloses Pulver von dem Aussehen des Tannins dar.

Die Reaktionen verliefen ähnlich wie bei Tannin, doch zeigte die Barytreaktion im Gegensatze zu der dunkelgrünen Färbung des entsprechenden Tanninsalzes ein saftiges, intensives Hellgrün.

Die Elementaranalyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,2100 g
CO_2: 0,3985 g
H_2O: 0,0756 g
C = 51,86 % und H = 4,024 %.

Weiter angewandte Substanz: 0,1948 g
CO_2: 0,3745 g
H_2O: 0,0727 g
C = 52,41 % und H = 4,18 %.

Es folgen hier vergleichsweise die Werte für Tannin:
Tannin: C = 52,17 % und H = 3,106 %.

Man sieht also eine erhebliche Wasserstoffdifferenz zwischen Tannin und Sumachgerbstoff.

Dem Sumachgerbstoff wurde die Formel $C_{16}H_{15}O_{10}$ gegeben.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_{10}$:	Gefunden für Sumachgerbstoff:	
C = 52,31 %	C = 51,86 %;	C = 52,41 %
H = 4,09 %	H = 4,02 %;	H = 4,18 %
O = 43,60 %	O = 44,12 %;	O = 43,41 %

Die Resultate der Analysen dieses Reinproduktes sprechen also gegen die Annahme der Tanninformel. Dieser Behauptung vermag ich vorläufig noch eine weitere Stütze zu geben, die aber ebenfalls die bisher angenommene Tanninformel verneint.

Ausgehend von der Vermutung, der höhere Wasserstoffgehalt könne von einer Anwesenheit von Methoxylgruppen im Gerbstoffmolekül herrühren, machte ich nämlich in dieser Richtung einen Versuch, dessen Resultat hier folgen möge.

Die Methoxylgruppe des Sumachgerbstoffes.

Im Deckerschen Apparate wurde, wie bereits beim Quebrachogerbstoff beschrieben, eine Methoxylbestimmung des Summachgerbstoffes ausgeführt.

Es gaben 0,2083 g Substanz 0,0452 g Jodsilber, entsprechend einer Methoxylmenge von 5,799 %.

Setzt man diesen Wert in die durch Elementaranalyse gefundene Formel ein, so ist:

$$\frac{C_{16}H_{15}O_{10}}{x.O\,CH_3} = \frac{100}{5{,}799}$$

wobei x den Index des Methoxyls vorstellt, so ergibt sich für x die Zahl 0,495 oder rund 0,5, so daß also die Molekulargröße des Sumachgerbstoffes zu $(C_{16}H_{15}O_{10})_2$ anzunehmen wäre, wobei für das Molekül eine Methoxylgruppe in Betracht kommt.

Verschiedene Methylierungsversuche.

Zum Schlusse sei noch das Ergebnis verschiedener Methylierungsversuche in Kürze mitgeteilt. Vorausgeschickt sei sogleich, daß bei Bekanntgabe der diesbezüglichen Arbeiten von Hertzig in Wien demselben von meiner Untersuchung Mitteilung gemacht wurde, und späterhin, da sich beide Ideen deckten, davon Abstand genommen wurde.

Es wurden mit sämtlichen Gerbstoffen, die hier behandelt sind, derartige Versuche ausgeführt, und zwar in Alkalilauge, Natriumbikarbonat, Pyridin, sowie unter denselben Bedingungen im Einschlußrohr. Der Erfolg war sehr schlecht, sowohl in bezug auf Ausbeute, als auch dadurch, daß eine Fixierung sämtlicher phenolischer Hydroxylgruppen nicht gelang.

Die Grundidee beschäftigte sich zunächst damit, zwischen Digallussäure (nach persönlichen liebenswürdigen Angaben Waldens durch Synthese gewonnen) und Tannin zu unterscheiden: Die Spaltprodukte, die hier auftreten müssen, Syringasäure und Trimethyläthersäure, sind derart charakterisiert, daß sie einen Einblick in die Konstitution gewähren.

Ganz interessant war eine schöne Krystallisation der zur Identitätsteststellung hergestellten Acetyldigallussäure, die ich meines Wissens zum ersten Male schön krystallinisch in Händen hatte. Die Krystallisation erfolgte aus verdünntem Alkohol.

Als Methylierungsmittel wurde Dimethylsulfat verwendet.

Aus absolut alkoholischer Tanninlösung konnte durch einen großen Überschuß von Natriumbikarbonat und allmähliche Zugabe der äquivalenten Menge Dimethylsulfat unter schwachem Erwärmen, sowie darauffolgende Fällung in Kochsalzlösung allerdings ein weißer Körper erhalten werden, der nur noch schwache Phenolreaktion zeigte, doch wurde aus den oben bemerkten Gründen die Sache nicht mehr weiter verfolgt.

Schlußwort.

Das Ergebnis dieser Arbeit war, was ein Eindringen in die Konstitution der Gerbstoffe betrifft, nicht von günstigem Erfolg begleitet. Es liegt das in den Schwierigkeiten,

die eine Herstellung absolut reiner Gerbstoffe in größeren Mengen noch immer bietet. Doch auch da, wo Material zur Verfügung steht, wie bei Quebracho, setzt der Körper einer tiefergehenden Untersuchung einen Widerstand entgegen, den wohl die fortschreitende Wissenschaft endlich besiegen wird, der aber bis jetzt noch nicht zu brechen ist.

Interessant waren mir vor allem hier die Vergleichsresultate, die auf manche Fährte, die in Zukunft zu verfolgen sein wird, führten. Die zukünftige Forschung wird dann wohl auch dieses dunkle Gebiet der organischen Chemie und der Botanik allmählich aufklären.

Das Ergebnis vorliegender Arbeit an positivem Material ist kurz folgendes:

1. Der Quebrachogerbstoff hat, ebenso wie der Chinagerbstoff Schütts, die Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$, und zwar, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen der Acetyl- und Benzoylverbindung hervorgeht, das Doppelte dieser Formel, während Schütts Chinagerbstoff der einfachen Formel genügt.

2. Im Quebrachogerbstoff sind bei einer totalen Acetylierung, ebenso bei der Benzoylierung, sechs Hydroxylgruppen ersetzbar.

Die Zusammensetzung der Körper war:

$[C_{30}H_{22}O_{11}(CH_3CO)_6]_2$ und $[C_{30}H_{22}O_{11}(C_6H_5CO)_6]_2$.

3. Diese Verbindungen geben wieder zuckerfreien, in Essigäther löslichen Gerbstoff, dem nunmehr die Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$ entspricht.

4. Eben dieser Gerbstoff von der Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$ wird auch bei Einwirkung von Natriumamalgam auf den ursprünglichen Gerbstoff gewonnen.

5. Es sind im Quebrachogerbstoff neun Wasserstoffatome, berechnet auf die Formel $C_{30}H_{28}O_{11}$, durch Brom ersetzbar.

6. Oxydations- und Reduktionsversuche, sowie Trockendestillation konnten keine genügenden Anhaltspunkte für eine Konstitutionsformel liefern, ebensowenig die Hydrolyse.

7. Auf die einfach genommene Formel des Gerbstoffes treffen zwei Methoxylgruppen.

8. Bei der Behandlung mit Formaldehyd scheint ein Kondensationsprodukt von der Formel $(C_{43}H_{49}O_{20})_2CH_2$ zu entstehen.

9. Das Quebrachorot hat wahrscheinlich die Zusammensetzung von der Formel $C_{26}H_{28}O_{10}$.

10. Der Malettogerbstoff scheint mit Chinagerbstoff und Quebrachogerbstoff identisch zu sein. Die Formel ist $(C_{43}H_{50}O_{20})x$.

11. Die Analyse des Gerbstoffes vom schwarzen Tee entsprach einerseits der Formel $C_{13}H_{19}O_{10}$, andrerseits der Formel $C_9H_{10}O_5$, so daß hier zwei verschiedene Gerbstoffe vorliegen dürften.

12. Der Sumachgerbstoff ist nicht, wie Löwe behauptete, mit Tannin identisch. Er enthält eine Methoxylgruppe und entspricht der Formel $(C_{16}H_{15}O_{10})_2$.

13. Methylierungsversuche bei Tannin führten zu keinem Resultate.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.

Formeln und Elementaranalysen verschiedener

Derivate von:	Ursprünglicher Gerbstoff	Regenerierter Gerbstoff
Tannin	$C_{14}H_{10}O_9$ C = 52,17 % H = 3,11 % O = 47,70 %	
Sumach	$(C_{16}H_{15}O_{10})_2$ C = 52,31 % H = 4,09 % O = 43,60 %	
China	$C_{43}H_{50}O_{20}$ C = 58,24 % H = 5,64 % O = 36,12 %	$C_{30}H_{28}O_{11}$ C = 63,83 % H = 4,96 % O = 31,21 %
Quebracho colorado-Holz	$(C_{43}H_{50}O_{20})_2$ C = 58,24 % H = 5,64 % O = 36,12 %	$(C_{30}H_{28}O_{11})_2$ C = 63,83 % H = 4,96 % O = 31,21 %
Maletto-Rinde	$(C_{43}H_{50}O_{20})x$ C = 58,24 % H = 5,64 % O = 36,12 %	
Teeblätter	I. $C_9H_{10}O_{50}$ C = 54,55 % H = 5,05 % O = 40,40 % II. $C_{13}H_{19}O_{10}$ C = 46,57 % H = 5,67 % O = 47,96 %	
Maté	$C_{17}H_{22}O_{11}$ C = 50,74 % H = 5,51 % O = 43,75 %	
Kaffee I. Gerbstoff	$C_{18}H_{24}O_{10}$ C = 53,98 % H = 6,04 % O = 39,98 %	
Kaffee II. Chlorogensäure	$C_{17}H_{22}O_{10}$ C = 52,82 % H = 5,74 % O = 41,44 %	$C_{17}H_{22}O_{10}$ C = 52,82 % H = 5,74 % O = 41,44 %

Gerbstoffe und ihrer Derivate.

Acetyl-Produkt	Benzoyl-Produkt	Brom-Produkt	Phlobaphen
$C_{30}H_{22}O_{11}(CH_3CO)_6$ C = 61,76 % H = 4,90 % O = 33,34 %	$C_{30}H_{22}O_{11}(C_6H_5CO)_6$ C = 72,73 % H = 4,38 % O = 22,89 %	$C_{30}H_{23}O_{11}Br_5$ Br = 41,71 %	$C_{26}H_{29}O_9$ C = 64,63 % H = 5,98 % O = 29,39 %
$[C_{30}H_{22}O_{11}(CH_3CO)_6]_2$ C = 61,76 % H = 4,90 % O = 33,34 %	$[C_{30}H_{22}O_{11}(C_6H_5CO)_6]_2$ C = 72,73 % H = 4,38 % O = 22,89 %	$(C_{30}H_{19}O_{11}Br_9)_2$ Br = 56,47 %	$C_{26}H_{28}O_{10}$ C = 62,40 % H = 5,60 % O = 32,00 %
$C_{27}H_{32}O_{16}$ C = 54,17 % H = 5,26 % O = 40,57 %	$C_{17}H_{17}O_{11}(C_6H_5CO)_5$ C = 65,41 % H = 4,90 % O = 29,69 %	$C_{17}H_{18}O_{11}Br_4$ Br = 44,55 %	
$C_{28}H_{34}O_{15}$ C = 55,06 % H = 5,61 % O = 39,33 %	$C_{18}H_{19}O_{10}(C_6H_5CO)_5$ C = 69,11 % H = 4,82 % O = 26,07 %	$C_{18}H_{20}O_{10}Br_4$ Br = 44,67 %	
$C_{23}H_{28}O_{13}$ C = 53,88 % H = 5,51 % O = 40,61 %		$C_{17}H_{18}O_{10}Br_4$ Br = 45,7 %	

Gerbstoffgehalt in argentinischen Pflanzen nach Napp.

100 Teile lufttrockenes Material von:	Enthalten Gerbst. Holz	Enthalten Gerbst. Rinde	Enthalten Gerbst. Blätter	Enthalten Gerbst. Früchte
Cebil colorado jung	—	9,20	6,60	—
Cebil colorado mittl. Alters	—	13,00		—
Cebil colorado alt	—	14,40		—
Cebil colorado mit Na_2CO_3 behandelt	—	15,50		—
Cebil blanco mittl. Alters	2,64	8,00	7,30	—
Cebil blanco alt äußere Teile	—	1,17		—
Cebil blanco alt innere Teile	—	11,84		—
Quebracho Cordoba blanco	0,27	Nicht bestimmt	0,10	—
Quebracho blanco Salta	—	12,00	27,50	—
Quebracho colorado Salta	—	7,41	—	—
Quebracho flojo Cordoba	0,21	—	0,12	—
Espinillo	0,56	5,84	0,93	12,03 Hülsen bis 33,20
Algarobillo	0,18	—	0,18	—
Algarobo negro	0,35	2,40	0,22	—
Algarobo blanco	0,29	2,64	0,27	—
Nogal silviste	5,00	6,40	2,74	—
Tipa jung	—	4,00	2,83	—
Tipa alt	—	2,64		—
Lecheron	—	9,68	3,33	—
Cochuchu	6,13	4,35	—	—
Lapacho	1,36	2,72	4,76	—
Tala	0,32	—	0,21	—
Ceder	5,61	6,83	—	—
Moye à beber	—	—	8,55	—
Moye à cortir y teñir	4,60	4,60	19,2	19,2
Algarobillo Salta de Guajacan	—	—	—	21,11 Hüls. 23,2
Chañar	0,51	—	0,55	—

Tabelle der Reaktionen von verschiedenen Gerbstoffen.

Gibt mit:	Leim u. Eiweiß	Eisenchlorid	Bleiacetat	Kalilauge	Ammoniak	Barytwasser	Kalkwasser	Kupfersulfat. sauer	Fehling Lösung	Silbernitratammon.	Bromwasser	Uranylacetat	Raach. Salpeters.	Ammon.-molybdänat	Ferricyankali
Gallussäure	Keine Fällung	blau	Fällung			gelbe Fällung									
a-Digallussäure	Fällung	blau	Fällung			hellblaue Fällung									
Tannin	Fällung	blaugrün	Fällung			dunkelgrüne Fällung									
Sumach	Fällung	blaugrün	Fällung			hellgrüne Fällung	hellgrüne Fällung								
Quebracho	Fällung	grün	Fällung	rot	rot	violette Fällung	violette Fällung	grün	schwache Redukt.	Redukt.	gelbe Fällung	rote Fällung	gelbrote Fällung	gelb bis rot	Wärme rotbraun, dann dunkelgrün
Maletto	Fällung	grün	Fällung	rot	rot	violette Fällung	violette Fällung	grün	schwache Redukt.	Redukt.	gelbe Fällung	rote Fällung	gelbrote Fällung	rötlich	braun, dann grün
Tee	Fällung	blaugrün	Fällung	rot	rot	braune Fällung	braune Fällung								Hitze grün
Maté	Fällung	grün	Fällung	rotgelb, dann grün	gelb, dann grün	gelbe Fällung	gelbe Fällung	gelbgrüner Niederschlag		erst gelbweiss, dann Redukt.	rote Fällung	braune Fällung	blutrot	blutrot	Hitze grün
Kaffee	Fällung	grün	Fällung	gelb, dann grün	gelb, dann grün	gelbe Fällung	gelbe Fällung	gelbgrüner Niederschlag	schwache Redukt.	erst gelbweiss, dann Redukt.	rote Fällung	braune Fällung	blutrot	blutrot	In der Hitze grün, dann blaugrün

Zum Schlusse sei mir noch vergönnt, dem Andenken meines verstorbenen verehrten Lehrers, des Herrn k. Hofrates A. Hilger, dessen letzter Initiative ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, innigsten Dank zu sagen.

Viel schulde ich dem liebenswürdigen Beirat des Herrn Dr. E. Strauß, dem ich hier nochmals herzlichst danke.

Ferner sei mir gewährt, Herrn Professor C. Paal für sein liebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle Dank zu sagen.

Curriculum vitae.

Geboren am 23. April 1881 zu Willburgstetten (M. Fr.) als Sohn des nachmals verstorbenen k. Eisenbahnsekretärs Karl Gschwendner und seiner Frau Josefine geb. Wagner, katholisch, besuchte ich zu Landsberg a. L. und zu Rosenheim die Volksschule. Nach dem Absolutorium des k. hum. Gymnasiums zu Rosenheim studierte ich zunächst in Aschaffenburg Forstwissenschaft, widmete mich aber nach vier Semestern der Chemie, und zwar zunächst ein Semester in Würzburg bei Tafel und Hantzsch, dann in München bei Hilger, in dessen Laboratorium auch diese Arbeit entstand.